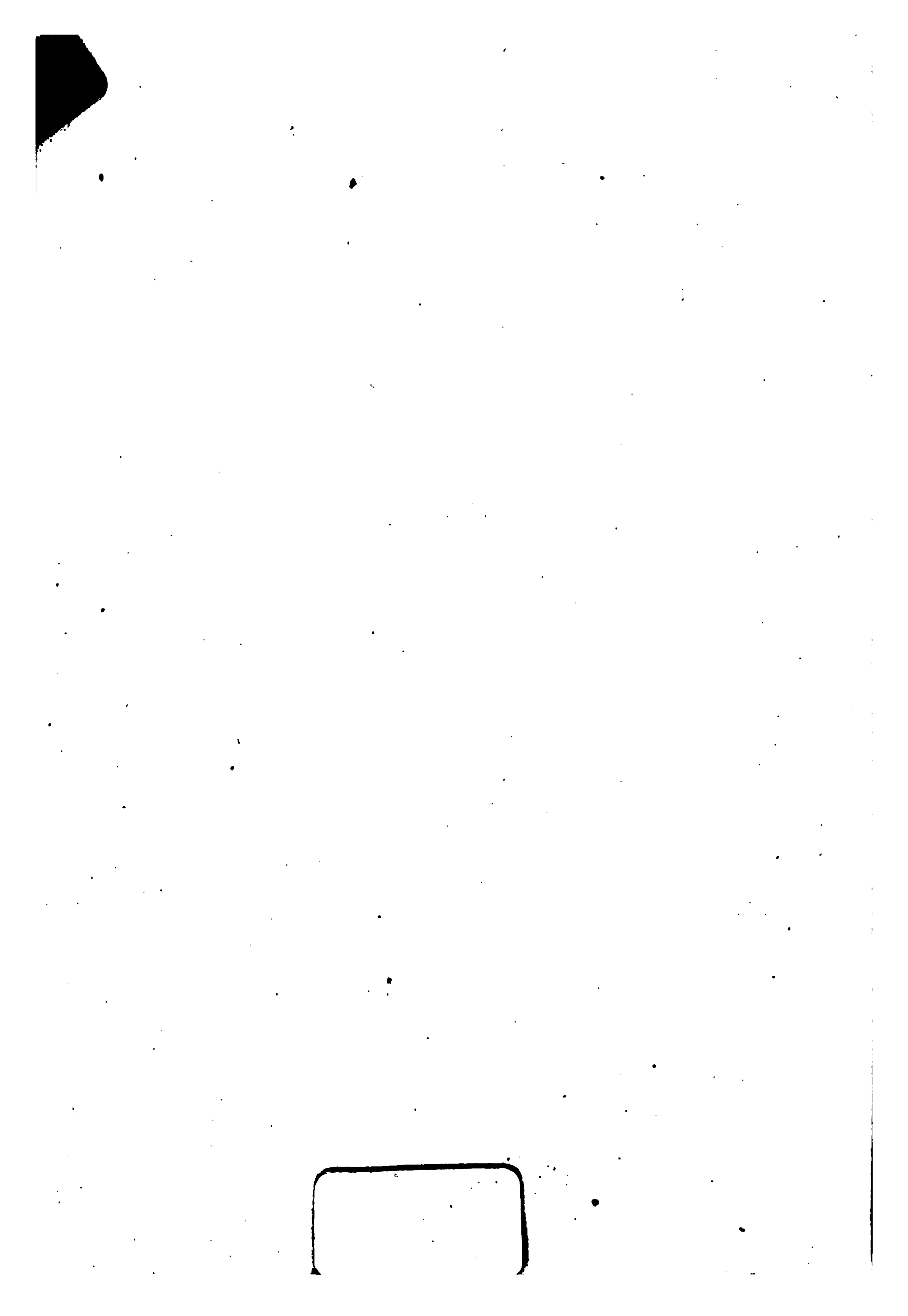
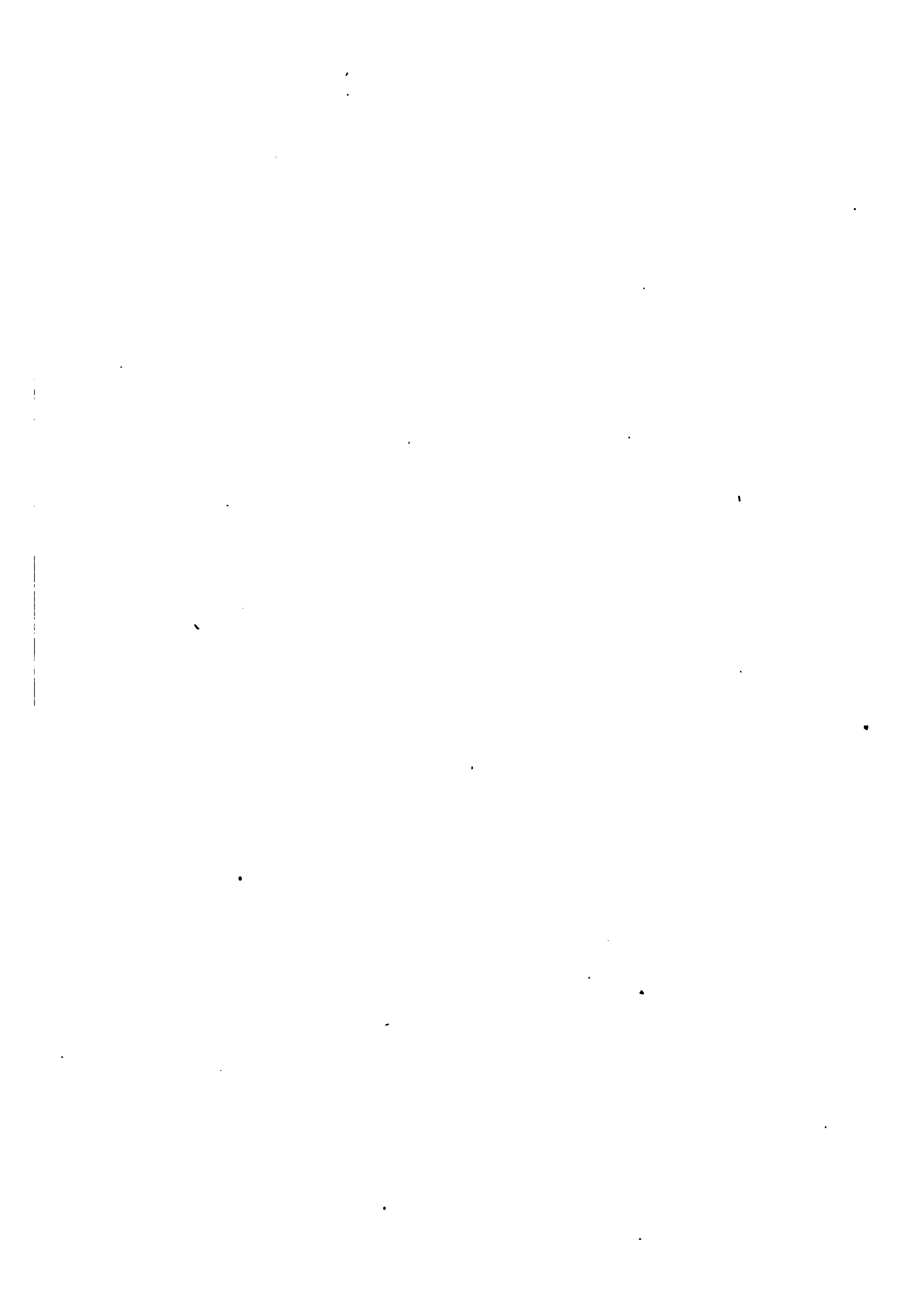






Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Neue Folge der von A. Hilger † begründeten „Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel etc." und der „Forschungs-Berichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc."

Organ der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker

und unter deren Mitwirkung

herausgegeben von

Dr. K. v. Buchka,
Professor und Geh. Regierungsrat, Vortr. Rat im Reichsschatzamt.

Dr. J. König,
Professor a. d. Universität, Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W.

Dr. A. Bömer,
Privatdozent a. d. Universität, Abteil.-Vorsteher d. Versuchsstat. Münster i. W.

1905. Zehnter Band.

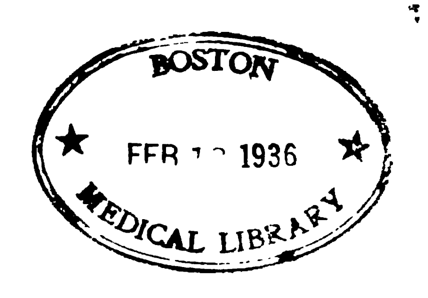
Juli bis Dezember 1905.

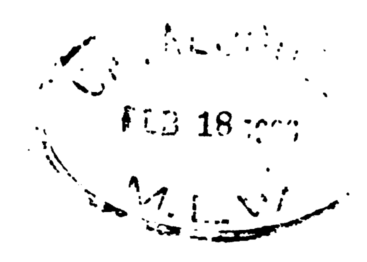


Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1905.





Druck der kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Inhaltsverzeichnis.

Originalmitteilungen.

* bedeutet mit Abbildungen.

Referate.

Ständige Referenten: Dr. A. Behre-Oberhausen; Dr. P. Buttenberg-Hamburg; Prof. Dr. J. Brand-München; Dr. A. Hasterlik-München; Dr. A. Hebebrand-Halberstadt; A. Kirsten-Halle a. S.; Dr. C. Mai-München; Prof. Dr. J. Mayrhofer-Mainz; Dr. M. Müller-Berlin; Dr. C. A. Neufeld-München; Dr. A. Oelker-Berlin; Dr. J. Rammul-Moskau; Prof. Dr. H. Röttger-Würzburg; Dr. W. Roth-Breslau; Dr. A. Scholl-Münster i. W.; P. Sollied-Aas (Norwegen); Dr. G. Sonntag-Berlin; Dr. A. Spieckermann-Münster i. W.; Prof- Dr. H. Will-München.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

Ernährungslehre.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

Forense Chemie.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Eier.

Milch und Käse.

Butter, Speisefette und Öle.

Mehle und Backwaren.

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

Honig.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Gewürze.

Kaffee, Kakao, Thee.

Tabak.

Gärungserscheinungen.

Wein.

Bier.

Spirituosen und Essig.

Alkoholfreie Getränke.

Konservierungsmittel.

Trink- und Gebrauchswasser.

Abwasser.

Luft.

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

Ätherische Öle.

Geheimmittel etc.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w. Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Milch und Käse.

Butter, Speisefette und Öle.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Druckfehler-Berichtigung.

Außer der Berichtigung auf S. 353 sind noch folgende nachzutragen:

S.	Zeile	von	lies
S. 165	Zeile 11	von unten	lies **Bartelt** statt Barelt.
„ 251	„ 17	„ „	„ **Loeschke** statt Loeschcke.
„ 370	„ 1	„ oben	„ **Bode** statt Boden.
„ 398	„ 1	„ „	„ **22% Asche** statt 2% Asche.
„ 413	„ 6	„ unten	„ **Kupfer** statt Stickstoff.
„ 428	„ 9	„ „	„ **Mavrojannis** statt Marrojannis.
„ 554	„ 13	„ oben	„ **Menge** statt Zahl.



Dr. A. Hilger

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1 und 2. | 15. Juli 1905. | 10. Band.

Vierte Jahresversammlung
der
Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker
in **Dresden**
am 2. und 3. Juni 1905.

Die vierte Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker fand am 2. und 3. Juni 1905 unter dem Vorsitze von Professor Dr. L. Medicus-Würzburg im Kgl. Belvedere zu Dresden statt.

Vertreten waren: Das Reichsamt des Innern und das Kaiserliche Gesundheitsamt durch Regierungsrat Dr. Kerp-Berlin; das Reichsschatzamt durch Geh. Regierungsrat Professor Dr. von Buchka-Berlin: das Kgl. Sächsische Staatsministerium des Innern durch Geh. Regierungsrat Königsheim-Dresden und Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Renk-Dresden; das Kgl. Bayerische Staatsministerium des Innern durch Regierungsrat Henle-München; das Kgl. Württembergische Staatsministerium des Innern durch Regierungsrat Dr. Spindler-Stuttgart; das Großh. Badische Staatsministeriums des Innern durch Medizinalrat Ziegler und Professor Rupp-Karlsruhe; das Herzogl. Braunschweig-Lüneburgische Staatsministerium durch Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Beckurts-Braunschweig; das Kgl. Polizeipräsidium Berlin durch Dr. A. Juckenack-Berlin; die Kgl. Holländische Generaldirektion für Landwirtschaft durch Dr. A. J. Swaving-Wageningen; die Stadt Dresden durch Bürgermeister Hetschel; das Wohlfahrtspolizeiamt Dresden durch Stadtrat Dr. May; die technische Hochschule und das hygienische Institut Dresden durch Geh. Medizinalrat Professor Dr. Renk-Dresden; das Wohlfahrtspolizeiamt Bautzen durch Stadtrat Reichardt-Bautzen; der Verein deutscher Chemiker und sein Bezirksverein Sachsen-Thüringen durch Oberbergrat Dr. Heintze-Meißen; der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und die Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens durch Hofrat Dr. Forster-Plauen i. V.

Von Mitgliedern waren anwesend:

Dr. Athenstädt-Dresden,
Dr. Baier-Berlin,
Dr. Baumert-Halle,
Dr. Beckmann-Leipzig,
Dr. Beckurts-Braunschweig,
Dr. Beythien-Dresden,
Dr. Bohrisch-Dresden,
Dr. Bömer-Münster i. W.,
Dr. W. Bremer-Dresden,
Dr. von Buchka-Berlin,
Dr. Buttenberg-Hamburg,
Dr. Clauß-Dresden,
Dr. Drawe-Görlitz,
Dr. Elsner-Leipzig,
Dr. Farnsteiner-Hamburg
Dr. Fendler-Berlin,
Dr. Filsinger-Dresden,
Dr. Forster-Plauen i. V.,
Dr. F. Fresenius-München
Dr. W. Fresenius-Wiesbaden,
Dr. Großmann-Ruhrort,
Dr. Halenke-Speyer,
Dr. Härtel-Leipzig,
Dr. Heckmann-Elberfeld,
Dr. Hefelmann-Dresden,
Dr. Hempel-Dresden,
Dr. Holzmann-München,
Dr. Jonscher-Zittau,

Dr. Juckenack-Berlin,
Dr. Kappeller-Rostock,
Dr. Kober-Chemnitz,
Dr. Köster-Frankfurt a. O.,
Dr. Lehnkering-Duisburg,
Dr. Lührig-Chemnitz,
Dr. Mai-München,
Dr. Mauz-Dresden,
Dr. Mayrhofer-Mainz,
Dr. Medicus-Würzburg,
Dr. Möslinger-Neustadt a. H.,
Dr. Pfyl-München,
Dr. von Raumer-Erlangen,
Dr. Reese-Kiel,
Dr. Reinsch-Altona,
Dr. Röhrig-Leipzig,
Dr. Röttger-Würzburg,
G. Rupp-Karlsruhe,
H. Schlegel-Nürnberg,
Dr. Fr. Schmidt-Dresden,
Dr. Schuhmacher-Aachen,
Dr. Schwarz-Hannover,
Dr. Sendtner-München,
Dr. Spaeth-Erlangen,
Dr. Spindler-Stuttgart,
Dr. Stockmeier-Nürnberg,
Dr. Stood-Barmen,
Dr. Süß-Dresden,
H. Telle-Leipzig,
Dr. Thomae-Gießen,
H. Trillich-Karlsruhe,
Dr. Unger-Schönbaum,
Varges-Dresden,
Dr. Waters-Dresden,
R. Weber-Dresden,
Dr. Wiedmann-Regensburg.

Als Gäste waren zugegen:

Prof. Dr. Hans Bucherer,
Dr. H. Deckert-Dresden,
Dr. Fickert-Dresden,
Oberjustizrat Flechsig-Dresden,
Dr. Haupt-Leipzig,
Oberbergrat Dr. Heintze-Meißen,
Regierungsrat Henle-München,
Bürgermeister Hetschel-Dresden,
Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Hofmann-Dresden,
Kämnitz-Dresden,
Regierungsrat Dr. Kerp-Berlin,
Geh. Regierungsrat Königsheim-Dresden,
Fräulein Dr. Paula Köpcke-Dresden,
Med.-Rat Prof. Dr. Kunz-Krause-Dresden,
Dr. Leuze-Dresden,
Dr. Ludwig-Leipzig,
Dr. Massute-Dresden,
Stadtrat Dr. May-Dresden,
Geh. Hofrat Prof. Dr. E. von Meyer-Dresden,
Oberapotheker Meyer,
Geh. Med.-Rat Dr. Niedner,
Dr. R. Peters-Dresden,
Dr. H. Poda-Graz,
Dr. Raßmann-Freiberg,
Stadtrat Reichardt-Bautzen,
Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Renk-Dresden,
Dr. Schmitz-Dumont-Dresden,
Medizinalrat Dr. J. Schweissinger-Dresden,
Dr. O. Schweissinger-Dresden,
Staatsanwalt Seyfert-Dresden,
Seyffert-Dresden,
Dr. van Sillevoldt-Leyden
Dr. Strobel-Stuttgart,
Dr. Swaving-Wageningen,
Dr. H. Thiele-Dresden,
Zetzsche-Dresden,
Med.-Rat Ziegler-Karlsruhe i. B.

I. Sitzung.

Freitag, den 2. Juni 1905.

Der Vorsitzende eröffnet kurz nach 9 Uhr die 1. Sitzung und erteilt Professor Dr. Mayrhofer das Wort zu folgender Ansprache:

Hochverehrte Versammlung!

Das Hinscheiden eines unserer Lieben ist ein Markstein in der Geschichte unseres Lebens; es gebietet Ruhe, und zwingt uns, einen Blick zu werfen auf das, was vergangen ist.

Uns, hochverehrte Kollegen, hat das unerbittliche Schicksal einen solchen Halt zugerufen. — Vor wenig Tagen geleiteten wir einen Mann zum Grabe, der mit uns auf das Innigste verbunden war durch die Gemeinsamkeit unserer Ziele, durch die achtungsvolle Wertschätzung, die wir ihm entgegenbrachten, durch die Freundschaft, mit der er unsere Herzen gewonnen hatte und durch die dankbare Anerkennung, zu der sein Wirken uns für alle Zeiten verpflichtet.

Es ziemt uns wohl, alles dessen zu gedenken, und so lassen Sie uns, ehe wir an die wissenschaftliche Arbeit unserer Beratungen herantreten, die der Verblichene mehr als 20 Jahre geleitet hat, einen Rückblick werfen auf die Lebensarbeit Albert Hilger's.

Hilger mußte nach Beanlagung und wissenschaftlicher Entwickelung ein Vertreter der angewandten Chemie werden. Sein reger Geist drängte nach umfassender Ausdehnung und Vervollkommnung auf naturwissenschaftlichem Gebiete, sein Organisationstalent suchte Betätigung in dem Streben, die Ergebnisse der Wissenschaft dem Bedürfnisse des praktischen Lebens zum Wohl der Allgemeinheit fruchtbringend zu gestalten.

Eingehendes Studium der beschreibenden Naturwissenschaften befähigte ihn neben analytischen chemischen Arbeiten zu zahlreichen Untersuchungen auf dem Gebiete der Pflanzenchemie und, angeregt durch Sandberger, bildeten chemisch-geologische Probleme lange Zeit hindurch den Gegenstand seiner und seiner Schüler wissenschaftlichen Tätigkeit. Als junger Würzburger Privatdozent leitete er die agrikulturchemische Versuchsstation für Unterfranken; durch persönliches Eintreten nahm er regen Anteil an dem Ausbau der Realschulen des Kreises.

Von einschneidender Bedeutung wird für Hilger das Inkrafttreten des Nahrungsmittelgesetzes. War er früher auch schon in mannigfacher Beziehung mit Fragen der Nahrungsmittelchemie beschäftigt, so war doch mit dem Auftreten der Bestrebungen, den Verkehr mit Nahrungsmitteln reichsgesetzlich zu regeln, für Hilger, wie für andere hervorragende Forscher jener Zeit der unmittelbare Anstoß zur eingehenden Beschäftigung mit der Chemie der Nahrungsmittel gegeben, und dies um so mehr, als jene Männer wohl begriffen, daß das Gesetz in so mancher Beziehung noch der wünschenswerten positiven wissenschaftlichen Grundlage entbehren mußte.

Bereits Ende der siebziger Jahre schloß das Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen, das seit der 1872 erfolgten Berufung Hilger's nach Erlangen unter seiner Leitung stand, mit den Städten Erlangen, Schwabach und Bamberg Verträge ab, nach welchen in diesen Gemeinden eine regelmäßige Nahrungsmittelkontrolle ausgeübt wurde. Diese einstweilen nur auf der Initiative Hilger's beruhende Tätigkeit erweiterte sich langsam, bis endlich das Jahr 1884 die Errichtung der Königlichen Untersuchungsanstalten in Bayern brachte, eine Schöpfung, an deren Zustandekommen Hilger einen wesentlichen Anteil genommen hat. Die Organisation, welche diese staatlichen Anstalten erhielten, erlaubte den Ausbau derselben und die Entfaltung einer Wirksamkeit in der von Hilger vorgesehenen und beabsichtigten Weise. Diese hat vorbildlich gewirkt; die ausgezeichnete Organisation, die das Land, dessen Gastfreundschaft wir heute genießen, sich gegeben hat, ist die erfreulichste Bestätigung der Zweckmäßigkeit der vor mehr als 20 Jahren getroffenen Maßnahmen Hilger's.

Nicht leicht fügt sich ein neuer Organismus in das komplizierte Räderwerk der staatlichen Verwaltung ein, Hilger gelang es jedoch immer, etwa auftretende Schwierigkeiten einer gedeihlichen Lösung entgegenzuführen oder eine solche wenigstens anzubahnen.

Eine nahezu noch umfassendere Tätigkeit entfaltete Hilger als Vorsitzender der durch ihn, Kayser und List im Jahre 1883 ins Leben gerufenen Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.

Verehrte Kollegen! Die Wirksamkeit dieser Vereinigung, die seinerzeit mit frischem Mut und tateneifrig an die Arbeit ging, ist Ihnen bekannt; Sie wissen, wie

diese scheinbar partikularistische Vereinigung sich allmählich erweiterte, und daß dieselbe auch vor ihrer Umwandlung in unsere heutige Deutsche Vereinigung schon lange eigentlich, in bezug auf die Mitglieder, eine solche gewesen ist.

Eine Lebensarbeit hat Hilger, der seit der Gründung der Vereinigung nicht nur deren Vorsitzender, sondern deren Führer gewesen ist, im Dienste derselben vollbracht. Die Geschichte der Vereinigung, die Entwickelung unserer Wissenschaft und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung ist mit dem Namen Hilger unlösbar verbunden. Er hat uns geführt, bis ihm, dem durch Überanstrengung frühzeitig Ermüdeten, die Kräfte versagten. An der „Freien Vereinigung" hing er mit ganzem Herzen, bis zu seinem letzten Atemzug. Kurz vor seinem Tode, als ihm die Tagesordnung unserer heutigen Versammlung überreicht wurde, schrieb er mit zitternder Hand den letzten Gruß:

> Den versammelten Freunden und Kollegen herzlichen Gruß, der wissenschaftlichen Arbeit Glück auf! Hilger.

Diesen Gruß, den uns der fern Weilende senden wollte, ihn sendet heute der Tote, dessen Heimgang wir mit allen denen beklagen, die ihm im Leben jemals nahe gestanden haben.

Das Andenken an unseren unvergeßlichen Freund wird, von dankbarer Gesinnung gepflegt, wach bleiben in unserem Kreise, denn Hilger war der Mann, wie wir ihn brauchten und haben mußten.

Nachdem die Versammlung sich zu Ehren des Dahingeschiedenen von den Sitzen erhoben hatte, heißt der Vorsitzende alle Anwesenden herzlichst willkommen und begrüßt insbesondere die erschienenen Vertreter der Behörden und Vereine.

Regierungsrat Dr. Kerp-Berlin spricht im Auftrage Sr. Exzellenz des Herrn Staatssekretärs des Innern, Grafen von Posadowsky und des Herrn Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Wirkl. Geh. Oberregierungsrates Dr. Köhler, deren Dank für die Einladung zur Versammlung aus, eine Einladung, der stets gerne entgegengesehen und entsprochen werde. Herr Präsident Köhler bedauere um so mehr durch den stets wachsenden Umfang der dienstlichen Obliegenheiten am persönlichen Erscheinen verhindert zu sein, als die diesmalige Tagesordnung Gegenstände von aktuellem Interesse aufweise, insbesondere im Hinblicke auf die beabsichtigte Neubearbeitung der Vereinbarungen. Die Versammlung stehe im Zeichen der Trauer um das Hinscheiden von Obermedizinalrat Hilger, dessen große Verdienste um den Ausbau der Nahrungsmittelchemie auch das Kaiserliche Gesundheitsamt mit warmem Danke anerkannt habe und dem es stets ein ehrendes Andenken bewahren werde. Er wünsche den bevorstehenden Verhandlungen besten Erfolg und hoffe, daß ihre Ergebnisse auch diesmal einen wichtigen Baustein in dem mächtig emporwachsenden Bau der Nahrungsmittelchemie bilden werden.

Geh. Regierungsrat Dr. von Buchka-Berlin weist darauf hin, daß es in der gegenwärtigen Zeit der Kongresse dem Einzelnen nicht mehr möglich sei, an allen Tagungen teilzunehmen, doch freue er sich persönlich stets, bei den Zusammenkünften der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zugegen sein zu dürfen, da diese nicht den Charakter von Vergnügungen, sondern ernster Arbeit trügen. Das Reichsschatzamt nehme reges Interesse an den vorliegenden Beratungsgegenständen, um so mehr, als eine Reihe von Fragen das Arbeitsgebiet des Reichsschatzamtes direkt berühre; er wünsche den Bestrebungen vollen Erfolg.

Geh. Regierungsrat Königsheim-Dresden überbringt den Dank Sr. Exzellenz des Herrn Staatsministers des Innern Dr. von Metzsch, der zu seinem lebhaften

Bedauern am persönlichen Erscheinen verhindert sei, für die Einladung zu den Verhandlungen, denen er guten Erfolg und günstigen Verlauf wünsche.

Regierungsrat Henle-München begrüßt die Versammlung im Namen der Kgl. Bayerischen Staatsregierung und gibt seiner Befriedigung Ausdruck über den außerordentlich zahlreichen Besuch, der Zeugnis ablege von der zunehmenden Bedeutung und dem wachsenden Ansehen der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker bei Volk und Staat. In die Verhandlungen mische sich leider ein Ton tiefster Trauer um den viel zu früh dahingeschiedenen Gründer und Vorsitzenden Obermedizinalrat Hilger. Die Kgl. Bayerische Staatsregierung habe aus erster Hand lange Jahre Gelegenheit gehabt, zu würdigen, was Hilger geleistet, unter dessen Führung sich die Nahrungsmittelchemie vielversprechend entwickelt und der seine Versprechungen glänzend eingelöst habe. Er hoffe, daß sich die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungmittelchemiker im Geiste des Entschlafenen weiter entwickeln möge.

Bürgermeister Hetschel heißt die Versammlung im Namen der Stadt Dresden aufs herzlichste willkommen und spricht deren Dank für die Wahl als Versammlungsort aus. Er betont das Interesse der Stadt an der Lebensmittelüberwachung und daß Dresden die erste sächsische Stadt gewesen sei, die ein eigenes Untersuchungsamt für Nahrungs- und Genußmittel gegründet habe. Das Vorhandensein einer derartigen ständigen wissenschaftlichen Stelle sei unbedingt notwendig. Er hoffe, daß die Verhandlungen von bestem Erfolg gekrönt sein möchten, zu Nutz und Frommen der gesamten deutschen Bevölkerung und der Städte, und wünsche, daß die Anwesenden nur die angenehmsten Erinnerungen an die in Dresden verbrachten Tage mitnehmen möchten.

Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Renk-Dresden führt aus, daß sich sämtliche Lehrkräfte der chemischen Abteilung der technischen Hochschule in Dresden mit Nahrungsmittelchemie befaßten und daß sein Amtsvorgänger, Hofrat Fleck schon frühzeitig auf dem Gebiete gewirkt habe. Er betont die Verdienste der Zentralstelle für öffentliche Gesundheitspflege, als einer Stätte, wo Nahrungsmittelchemiker herangebildet werden; damit verbunden sei das hygienische Institut der technischen Hochschule und auf diese Weise sei eine enge Verbindung zwischen Theorie und Praxis geschaffen. Durch die bevorstehenden Verhandlungen habe die Nahrungsmittelchemie in Sachsen eine lebhafte Förderung zu erwarten; er bringe ihnen daher lebhaftes Interesse entgegen und wünsche ihnen guten Erfolg.

Hofrat Forster-Plauen i. V. dankt im Namen des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und der Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens für deren Einladung zur Versammlung und führt aus, daß die sächsische Vereinigung seinerzeit auf Anregung des damaligen Vorsitzenden der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, Prof. Hilger, gegründet worden sei und die gleichen Ziele verfolge, wie letztere Vereinigung. Sie sei in der Lage gewesen, der Kgl. Sächsischen Regierung die geeigneten Arbeitskräfte für die jetzt im Königreich Sachsen eingeführte Lebensmittelüberwachung zur Verfügung zu stellen. Es sei erfreulich, daß viele Mitglieder der sächsischen Vereinigung auch Mitglieder der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker seien. Mit dieser strebten die durch ihn vertretenen Verbände die Vertretung der wirtschaftlichen Interessen und weiter in Gemeinschaft mit dem Verein Deutscher Chemiker die gemeinsame Vertretung der Standesinteressen an. Er hoffe, daß durch gedeihliches Zusammenarbeiten sich die in Aussicht genommenen Maßregeln wirksam gestalten und uns einen guten Schritt vorwärts bringen würden.

Oberbergrat Heintze-Meißen entbietet Dank und Gruß des Vereins Deutscher Chemiker und dessen Bezirksvereins Sachsen-Thüringen. Er weist darauf hin, daß das Kgl. Belvedere, wo die Versammlung gastliche Aufnahme fand, ein chemisch hochbedeutsamer Ort sei, indem Johann Friedrich Böttger auf der ehemaligen

Venusbastei seine Werkstätte hatte, wo er als Frucht planmäßiger Arbeit und nicht etwa durch blinden Zufall, die Herstellung des Porzellans erfand und auch sonstige bedeutende Arbeiten, wie Herstellung großer Brennspiegel zur Prüfung von Mineralien und Metallen, ausgeführt habe. Er wünscht der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker vollen Erfolg bei der Bebauung ihres Arbeitsfeldes.

Der Vorsitzende dankt allen Rednern für ihre Ausführungen und guten Wünsche und verliest ein Telegramm des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker, das dessen Interesse bekundet und voll Teilnahme des Hinscheidens von Obermedizinalrat Hilger gedenkt.

Er gibt sodann eine kurze Einleitung in die Tagesordnung und namentlich zu den Bestrebungen zur Mitarbeit an der Neubearbeitung der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie der Gebrauchsgegenstände für das Deutsche Reich", die zum Teil überholt seien, sodaß man öfters gezwungen sei, Untersuchungsverfahren zu wählen, die mit denen der Vereinbarungen nicht mehr übereinstimmen. Die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker wolle dazu, ohne dem Kaiserlichen Gesundheitsamt irgendwie vorzugreifen, geeignete Vorschläge machen, die er zu berücksichtigen bitte.

Regierungsrat Kerp-Berlin giebt der hohen Befriedigung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes Ausdruck über die in Rede stehende Mitwirkung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker an der Neugestaltung der Vereinbarungen und versichert, daß ihre Vorschläge dabei ausgedehnteste Berücksichtigung finden würden. Es werde sich als nötig erweisen, in entsprechenden Intervallen Ergänzungen und Neubearbeitungen der „Vereinbarungen" vorzunehmen, um das Werk auf der Höhe zu halten und dabei seien zweckdienliche Vorschläge stets willkommen. Das Kaiserliche Gesundheitsamt betrachte es als selbstverständliche Voraussetzung, daß dabei die Wünsche und Vorschläge der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker berücksichtigt würden.

Den Anfang der wissenschaftlichen Tagesordnung bildete der Vortrag:

Kleinere Mitteilungen aus der Praxis des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Von

A. Beythien.

1. Krebsbutter.

Die mit der Überwachung des Nahrungsmittelverkehrs betrauten Chemiker sind im allgemeinen daran gewöhnt, daß altbekannte Erzeugnisse des Haushalts, sobald die Industrie sich ihrer Herstellung annimmt, ein verändertes Aussehen erlangen und oft gar nicht wiederzuerkennen sind. Sie haben es erlebt, daß die Eiernudeln eines Tages ihren Eigehalt gegen gelbe Farbe eingetauscht hatten, daß Marmeladen zu gefärbtem Stärkesyrup mit eingerührten Fruchttrestern herabsanken, daß gewöhnliches Baumwollsamenöl zum Range feinsten Tafelöls erhöht wurde. Aber doch dürfte es auch in diesen Kreisen einiges Aufsehen erregt haben, daß die einst so berühmte Krebsbutter trotz ihrem unzweideutigen Namen nicht mehr reine Butter, sondern rot gefärbte Margarine oder gar Rindertalg enthalten sollte, und zwar weil die Fabrikanten es also für handelsüblich erklärt und auch durch gewisse Umstände ein richterliches Urteil in diesem Sinne erzielt hatten. Erst durch das einmütige Vorgehen der Unter-

suchungsämter ist es gelungen, einer anderen Auffassung Geltung zu verschaffen und die Gerichte, besonders der höchsten Instanzen, für diese zu gewinnen. Leider haben die in letzter Zeit gefällten Entscheidungen in der Tagespresse nicht immer eine ganz sachgemäße und unparteiische Besprechung gefunden, und es sei mir daher gestattet, im folgenden einmal den hier vertretenen Standpunkt darzulegen und die hier über diesen Gegenstand gesammelten Erfahrungen zur Kenntnis der Fachgenossen zu bringen.

Wir haben uns zuerst am Beginne des Jahres 1904 mit der Untersuchung von Krebsbutter befaßt, als eine Dresdener Großhandlung die Vorprüfung ihrer Vorräte, die ihr anscheinend nicht ganz geheuer vorkamen, beantragte. Möglicherweise war ihr Verdacht durch eine auswärts erfolgte Beanstandung erregt worden, jedenfalls hatte derselbe durch einen Brief des betreffenden Fabrikanten, in welchem die Verwendung eines anderen Fettstoffes außer Butter in verschwindend kleiner Menge zugegeben, aber auch als notwendig bezeichnet wurde, neue Nahrung gefunden. Zu unserer größten Überraschung ergab die chemische Analyse, daß nicht der fremde Fettstoff, sondern im Gegenteil die Butter in verschwindender Menge vorhanden war, und es schien daher geboten, diesen eigenartigen Kindern der Industrie erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Zur Gewinnung eines vorläufigen Überblicks über die im Handel mit Krebsbutter herrschenden Verhältnisse wurde die Vornahme einer allgemeinen Revision in Anregung gebracht, und im Verlaufe derselben ein Material von 23 Proben erlangt, unter denen sich 9 verschiedene Sorten von 9 Fabrikanten befanden. Außerdem wurde zum Vergleiche noch eine von einem hiesigen angesehenen Traiteur hergestellte Krebsbutter herangezogen.

Die Untersuchung der erwähnten 10 Proben sowie eines privatim angekauften sog. Krebsextraktes erstreckte sich auf die Bestimmung der Refraktion, der Verseifungs- und der Reichert-Meißl'schen Zahl sowie auf den Nachweis von künstlichen Farbstoffen und ergab folgende Befunde:

No. der Sorte	Zahl der untersuchten Einzelproben	Nummer und Wohnort des Fabrikanten	Refraktion bei 40° C	Furfurol-Reaktion	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Teerfarbstoffe	Beurteilung
1	10	I. Frankfurt a. O.	51,3	trat ein	197,0	2,43	vorhanden	fast nur Margarine.
2	1	II. Berlin . . .	47,7	blieb aus	206,7	9,88	„	etwa 60—65 % Margarine.
3	1	III. Berlin . . .	46,0	desgl.	209,6	12,67	„	etwa 50 % Talg.
4	6	III. Berlin . . .	45,4	„	217,9	18,07	„	„ 30 „ „
5	1	IV. Schöneberg .	46,9	„	219,3	18,50	„	„ 25—30 % Talg.
6[1]	1	V. Berlin . . .	46,2	„	217,8	20,90	fehlen	„ 25 % Talg.
7	1	VI. Berlin . . .	44,4	„	220,7	19,80	vorhanden	„ 25 „ „
8	1	VII. ? . . .	44,3	„	220,8	22,84	„	—
9	1	VIII. Hamburg .	45,5	„	223,6	23,90	„	—
10	1	IX. Altona . . .	45,0	„	224,1	27,00	„	—
11	1	Dresden	42,6	„	231,1	29,80	fehlen	nur Butter.

[1]) Jodzahl 37,5.

Es zeigte sich also zunächst, daß alle Proben mit alleiniger Ausnahme von No. 6 und 11 künstlich gefärbt waren, und daß die 7 ersten überdies neben Butter mehr oder weniger fremdes Fett, sei es Margarine oder Rindertalg enthielten.

Nur bei einer „Krebsbutter" (No. 5) fand sich eine Art Deklaration vor, indem an der Unterseite der Büchse ein kleiner roter Zettel mit der Inschrift: „Hergestellt aus besten Edelkrebsen, Tafelbutter und Zutaten. Leicht gefärbt mit gänzlich giftfreier unschädlicher Farbe", angebracht war. Die übrigen Sorten trugen lediglich die Bezeichnung Krebsbutter, ja eine Probe (No. 6) sogar mit dem ausdrücklichen Zusatz: „Aus feinster Tafelbutter bereitet".

Obwohl einem Nahrungsmittelchemiker, der die Herstellung des bekannten Genußmittels „Krebsbutter" oft genug in Haushaltungen zu beobachten Gelegenheit hat, kaum ein Zweifel darüber aufstoßen kann, daß die normale Beschaffenheit dieser Ware, wie schon ihr Name sagt, ein Erzeugnis lediglich aus Butter und Krebsen erfordert, hielt ich es doch im Hinblick auf frühere eigenartige Erfahrungen für geraten, nähere Erkundigungen bei praktischen Sachverständigen einzuziehen. Als solche konnten natürlich nur Küchensachverständige und zwar Hausfrauen begüterter Kreise und Inhaber von feinen Speisewirtschaften, Hoftraiteure u. dergl. in Frage kommen. Übereinstimmend bekundeten diese, daß Krebsbutter seit alters her nur durch Behandlung zerkleinerter Krebsschalen mit geschmolzener Butter hergestellt werde, daß sie zur Bereitung von Speisen nur ein dieser Vorschrift entsprechendes Erzeugnis verwenden könnten. Ja, mehrere Konsumenten waren geradezu entsetzt bei dem Gedanken, daß die von ihnen gekaufte Krebsbutter Margarine enthalten haben sollte.

Unter Zugrundelegung dieses Begriffs der normalen Beschaffenheit waren die aus rotgefärbter Margarine bestehenden Produkte 1 und 2 als „nachgemacht" im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden, da sie nahezu völlig aus fremden Stoffen zusammengemischt waren und nur den Schein nicht aber das Wesen der echten Ware besaßen. Die übrigen künstlich gefärbten und mit geringeren Mengen von Fremdfetten versetzten Fabrikate mußten demgegenüber als „verfälscht" angesehen werden, da die künstliche Färbung die Vortäuschung eines höheren Krebsgehaltes, also einer besseren Beschaffenheit bedingt, der Ersatz der Butter durch nach Geschmack und Preis minder wertvolle Fette aber eine Verschlechterung bedeutet.

Da das Wohlfahrtspolizeiamt sich dieser Auffassung anschloß und die Zwischenhändler vor dem weiteren Verkaufe warnte, so verschwanden die Produkte nach kurzer Zeit aus dem hiesigen Verkehr, und die Angelegenheit war damit für Dresden zunächst erledigt. Um so größeren Widerstand setzten dafür die auswärtigen Fabrikanten den Bestrebungen der Nahrungsmittelkontrolle entgegen. Nur der Erfinder der vorhin erwähnten unzureichenden Deklaration fand sich bereit, die Etikette an weniger versteckter Stelle anzubringen und das nichtssagende Wort „Zutaten" in „Zusätze anderer Fettarten" abzuändern. Hingegen vertraten die übrigen Produzenten energisch die Behauptung, daß es für den Begriff der Krebsbutter ganz gleichgültig sei, ob Butter oder Margarine, Rindertalg und Teerfarbe darin enthalten sei. Sie stützten sich dabei vor allem auf ein Urteil des Hanseatischen Oberlandesgerichts in Hamburg und eine Entscheidung des Kgl. Schöffengerichts in Frankfurt a. O. vom 27. VIII. 1903, durch welche ein Frankfurter Fabrikant von der Anklage der Nahrungsmittelverfälschung freigesprochen worden war; außerdem aber auch auf ein Gutachten der Handelskammer zu Chemnitz [1]). Besonders der Gedankengang des

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 171.

letzteren ist für die Auffassung gewisser Kreise so charakteristisch, daß es einer kurzen Besprechung desselben wohl verlohnt. Das Gutachten stellt zunächst fest, daß Krebsbutter schon seit 50 Jahren im Handel geführt werde und nicht nur ursprünglich aus zerstoßenen Krebsschalen und guter Naturbutter hergestellt worden sei, sondern in den Haushaltungen noch jetzt so bereitet werde. Anstatt nun hieraus die einzig mögliche Schlußfolgerung zu ziehen, daß auch die Fabrikanten ein dieser normalen Beschaffenheit entsprechendes Produkt in den Verkehr bringen müssen, um die berechtigten Erwartungen der Käufer zu erfüllen, fährt die Handelskammer fort, daß die Fabrikware im Hinblick auf die geringe Haltbarkeit der Butter Zusätze anderer Fette, wie Palmin, Kakaobutter, Margarine oder feinstes Nierenfett, erhalte, „trotz der Verwendung anderer Fette aber unter der Bezeichnung Krebsbutter in den Handel gebracht zu werden pflege".

Selbstverständlich ist ein derartiges Gutachten, dessen zweiter Teil dem ersten direkt widerspricht, nicht geeignet, die Aussagen praktischer Sachverständiger aus Konsumentenkreisen zu entkräften. Daß die Fabrikanten Margarine, ja selbst talghaltige Mischungen „als Krebsbutter" in den Handel zu bringen pflegten, war ja durch die Bemühungen der Nahrungsmittelkontrolle hinreichend festgestellt worden; dazu bedurfte es nicht erst einer Auslassung der Handelskammer, und zwar um so weniger als mit dieser für die Frage der Zulässigkeit besagter Manipulation gar nichts gewonnen war. Nicht jeder Geschäftsgebrauch ist ein berechtigter! Vielmehr entscheidet nach dem Urteil des Reichsgerichts vom 2. November 1886 die sog. herkömmliche Regel nur insoweit, als ihr nicht verwerfliche Gebräuche zugrunde liegen. Zur Entscheidung dieses Punktes trägt das Gutachten aber nichts bei, denn die beiläufige Bemerkung „der Zusatz fremder Fette erfolge zur Erhöhung der Haltbarkeit", ist weder richtig noch zu einer Entschuldigung geeignet. Unrichtig ist sie, weil fremde Fette keine Konservierungsmittel für Butter darstellen. Zu einer Entschuldigung eignet sie sich nicht, weil niemals zur Erreichung an sich erlaubter Ziele unlautere Mittel angewandt werden dürfen. Die Eigenschaft der Zersetzlichkeit teilt die Krebsbutter mit den meisten Nahrungsmitteln tierischen und pflanzlichen Ursprungs. Auch die Butter wird ranzig, Citronensaft und andere Pflanzensäfte verderben, aber wer wollte daraus für die Molkereien das Recht ableiten, der Butter zur Erhöhung der Haltbarkeit Talg hinzuzusetzen, oder für den Fruchtsaftfabrikanten Citronensäurelösung als Citronensaft zu verkaufen? Wenn die Fabrikanten nicht imstande sind, gewisse bekannte Nahrungsmittel von feststehender Zusammensetzung in haltbarer Form zu produzieren, so müssen sie die Abweichungen den Käufern bekannt geben, dann wird sich ja zeigen, ob diese damit einverstanden sind. Sie mögen also auch, wenn sie nicht die Absicht der Täuschung haben, die Zusätze von Margarine, Talg und roter Farbe mitteilen und sich überzeugen, ob ihre Kunden den „Krebstalg" und die „Krebsmargarine" weiter kaufen, wenn sie unter richtiger Flagge segeln. Einstweilen wird dies jeder, welcher die oft übertriebene Abneigung weiter Bevölkerungskreise gegen die Margarine kennt, bezweifeln.

Bereits vorhin wurde angeführt, daß die behauptete Erhöhung der Haltbarkeit durch den Zusatz von Fremdfetten gar nicht in Frage kommt, und es lag daher nahe, nach dem wirklichen Grunde dieser Manipulation zu forschen. Letzterer ergibt sich nun aus einem Gutachten der Handelskammer zu Frankfurt a. O., nach welchem es üblich sein soll, der Billigkeit wegen statt Naturbutter Margarine zu verwenden. Die Billigkeit kommt aber nur dem Fabrikanten zugute, da der Preis der Fettsubstanz

bei einem so teueren Genußmittel, wie der zu 60—70 Pfg. für 50 g verkauften Krebsbutter für den Konsumenten gar keine Rolle spielt. Ebensowenig wie das unzulängliche Gutachten der Chemnitzer Handelskammer vermochte das Urteil des Hanseatischen Oberlandesgerichts vom 14. Oktober 1901 die Unterschiebung von Krebsmargarine an Stelle von Krebsbutter auf die Dauer zu rechtfertigen; letzteres schon deshalb nicht, weil es die Frage nicht vom strafrechtlichen Standpunkte ins Auge faßte, sondern im Wege des Zivilprozesses entschied, daß ein mit Fremdfett vermischtes Produkt zwar möglicherweise zu einer minderwertigen und unreellen Ware aber nicht zu einer anderen Warengattung wird. Von besonderer Bedeutung für die endgültige Regelung der Angelegenheit war der Umstand, daß auch aus den Kreisen der Industrie selbst Widerspruch gegen die willkürliche Veränderung der Krebsbutter laut wurde, und daß der Fabrikant Moewes[1]) in Werder die Verwendung fremder Fette geradezu als Schleuderei und als unzulässig bezeichnete. Bei dieser Sachlage konnte es nicht ausbleiben, daß sich in den neueren richterlichen Urteilen eine veränderte Auffassung geltend machte. So hat die 4. Strafkammer des Berliner Landgerichts II in einem vom Reichsgericht bestätigten Urteil gegen den Fabrikanten IV am 10. Oktober 1904 entschieden, daß Zusätze fremder Fette und künstlicher Farbstoffe zu Krebsbutter als Verfälschung zu gelten haben. Auch das Landgericht I in Berlin hat am 19. Oktober 1904 in Sachen des Fabrikanten III mit gleicher Begründung Verurteilung ausgesprochen[2]), und in einigen anderen Fällen ist Anklage erhoben worden.

Wie die Entscheidung der letzteren auch ausfallen möge, so viel läßt sich schon jetzt erkennen, daß die Auffassung der Nahrungsmittelkontrolle im Prinzip die Billigung der richterlichen Behörden gefunden hat, und die Folgen des amtlichen Vorgehens machen sich bereits in weiteren Kreisen bemerkbar. Mehrere Fabrikanten haben sich zur Deklarierung der fremden Zusätze entschlossen, und das vom Fachausschuß der Berliner Handelskammer erstattete Gutachten[3]): „Krebsbutter ist ein Produkt aus Krebsschalen und feiner Tafelbutter. Neben diesen Bestandteilen weist es 10—15 % Nierenfett oder andere neutrale Fette auf, welche zur Erhaltung der Ware zugesetzt sein müssen" ist ebenfalls als ein Zugeständnis aufzufassen, welches wenigstens ein Verschwinden der künstlich gefärbten und der ganz aus Margarine bestehenden Produkte erhoffen läßt. Die Nahrungsmittelkontrolle wird darauf zu dringen haben, daß auch der Zusatz von 10—15 % Talg kenntlich gemacht wird, und in diesem Bestreben auf Grund der neueren Rechtsprechung kaum noch besondere Schwierigkeiten antreffen.

2. Wermutwein.

In den südlichen Ländern Mitteleuropas, besonders in Italien, Frankreich, Ungarn und Slavonien, wird seit alten Zeiten nach besonderen Verfahren ein Getränk hergestellt, welches als „Wermutwein, Vino Vermouth, Vermouth di Torino" oder unter ähnlichen Bezeichnungen auch bei uns zu Genußzwecken ausgedehnte Anwendung findet und im Prinzipe einen mit Wermut, dem blühenden Kraute von Artemisia

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 182.
[2]) Ebendort 1905, 11, 17.
[3]) Deutsche Nahrungsmittel-Rundschau 1904, No. 21, Beilage.

absinthium aromatisierten Naturwein darstellt. Die übliche Bereitungsweise besteht darin, daß man ein Gemisch von Wermut und anderen aromatischen Stoffen mit Wein auszieht, oder Most auf dem gleichen Kraute vergären läßt, oder endlich dem Weine alkoholische Auszüge von Wermut u. dgl. beimischt. Die ausführlichste Abhandlung über Wermutwein verdanken wir M. Petrowitsch[1]), nach welchem in der slavonischen Landschaft Syrmien frische Trauben, denen man Wermutkraut und die übrigen Ingredienzien (u. a. Senfmehl) zusetzt, mit gutem Rotwein übergossen werden, um dann 4—5 Wochen ruhig liegen zu bleiben. Diese syrmische Methode ist auch in Südungarn stark verbreitet, und im Einklang damit stehen folgende Beschlüsse einer am 8. III. 1897 vom ungarischen Ackerbauministerium berufenen Versammlung von 100 Produzenten[2]):

„2. Unter Wermutwein ist zu verstehen:

a) Das durch Auskochen aus kondensiertem Most durch Beifügung von Wermut hergestellte weinartige Getränk (gekochter Wermut, süßer Wermut).

b) Das aus Wein durch Beifügung von Weinbeeren oder Trauben, Wermut und anderen Gewürzen auf kaltem Wege hergestellte Getränk (Serbischer Wermut).

Bezüglich der Verfertigung und Manipulation der Wermutweine sind dieselben Normen maßgebend, welche bezüglich des natürlichen Mostes bezw. des Naturweins in § 2 der gegenwärtigen Verordnung festgesetzt sind; es können also auch bei den Wermutweinen dieselben angewendet werden, dagegen ist die Benutzung der in jenem § verbotenen Materialien auch bei der Herstellung und Manipulation der Wermutweine unbedingt verboten."

Etwas abweichend verfährt man in Italien, wo Eindicken des Mostes, Zusatz von Sekt und Zucker, oft auch von Alkohol üblich ist; daß man es aber auch hier im wesentlichen mit einem aus Wein bestehenden Genußmittel zu tun hat, geht aus der Mitteilung von Bianchi[3]) hervor, nach welcher Wermutwein in Piemont hauptsächlich aus weißem Weine mit einem Zusatz von Alkohol, Zucker und aromatischen Extrakten besteht.

In der deutschen Literatur bezw. von deutschen Autoren ist über Wermutwein recht wenig veröffentlicht worden, aber die in dem grundlegenden Werke von König[4]) angeführten Analysen von Trienter, Wiener, syrmischen und italienischen Wermutweinen, sowie einige Untersuchungen von Dr. C. Schmidt-Wiesbaden[5]) deuten doch ebenfalls darauf hin, daß ihnen zwar gespritete und versüßte, aber sonst echte Weine zugrunde gelegen haben.

Wenn ich zum Schluß noch den im Schweizerischen Lebensmittelbuch enthaltenen Abschnitt Wermut zitiere: „Unter Wermut versteht man Wein, der durch Infusion von verschiedenen Pflanzenstoffen aromatisiert ist. Gewisse Sorten sind durch Zusatz von Zucker versüßt. Ein Zusatz von Weinsäure ist nicht zu beanstanden", so dürfte zur Genüge dargetan sein, was an den ursprünglichen Produktionsorten, sowie von den Vertretern der wissenschaftlichen Nahrungsmitteluntersuchung unter Wermutwein verstanden wird.

Inzwischen ist nun auch in Deutschland eine Industrie herangewachsen, welche sich mit der Fabrikation von Wermutwein befaßt. Gewiß ein für unsere Weinproduzenten

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1886, 25, 520.

[2]) Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenk. 1897, 11, 135.

[3]) Diese Zeitschrift 1901, 4, 658.

[4]) J. König, Chemie der menschlichen Nahr.- u. Genußmittel, 4. Aufl., 1903, 1, 1341.

[5]) Vierteljahresschr. Chem. der Nahr.- u. Genußmittel 1889, 4, 490.

höchst erfreuliches Ereignis, welches auch vom Standpunkte des Nationalökonomen und Nahrungsmittelchemikers nur zu begrüßen ist, vorausgesetzt, daß die so gewonnenen Getränke den gesetzlichen Bestimmungen, insbesondere des Nahrungsmittel- und des Weingesetzes entsprechen. Daß die Fabrikanten die vorstehend gekennzeichneten Normen zunächst als richtig anerkannten und nach ihnen zu arbeiten auch wirklich bestrebt, waren, geht aus den in der technischen Literatur, vor allem den Handbüchern der Drogisten-Praxis enthaltenen Rezepten hervor. So empfiehlt Buchheister[1]) 300 g Wermutspitzen und einige Gewürze mit 2,4 l Kognak auszuziehen und mit 20 l. Wein zu mischen. In den Industrieblättern 1886, S. 118 findet sich die Angabe, Wermut und andere Aromastoffe mit 12 l Kognak zu extrahieren und die Lösung mit Wein zu 100 l zu ergänzen, und auch Eugen Dieterich gibt in seinem Pharmazeutischen Manuale (8. Auflage 1901) zwei Rezepte, von denen das eine die Extraktion von 10 Tln. Wermut mit 1000 Tln. Wein, das andere die Vermischung von 11 Tln. Wermutauszug und 20 Tln. Zucker mit 70 Tln. Wein vorschreibt.

Man wird also nicht fehlgehen, wenn man auf Grund der historischen Entwickelung, ferner der wissenschaftlichen Veröffentlichungen und des reellen Handelsgebrauches die normale Beschaffenheit des in Rede stehenden Genußmittels dahin definiert: Wermutwein ist ein mit Wermut und anderen Drogen aromatisierter Naturwein, welchem Alkohol (auch in Form von Kognak) und unter Umständen Zucker hinzugesetzt werden darf.

Im Laufe der Zeit hat sich leider auch hier die uns von so vielen anderen Nahrungsmitteln her wohlbekannte Folge des aufs äußerste angespannten wirtschaftlichen Wettbewerbes gezeigt. Ein besonders schlauer Fabrikant fand es vorteilhafter, den teueren Wein zum Teil durch Wasser, das ja nichts kostet, zu ersetzen und das Fehlende durch erhöhte Spritung und künstliche Färbung zu verdecken. Natürlich blieb sein Geschäftsgeheimnis dem Konkurrenten nicht lange verborgen. Dieser fand es nachahmenswert, ging aber gleich noch einen Schritt weiter, indem er den Wein ganz fort ließ, und so sehen wir jetzt, wie im Handel zahlreiche künstlich gefärbte Gemische von verdünntem aromatisiertem Spiritus mit Zucker und Weinsäure anstandslos als Wermutweine angeboten werden. Ja, die Kenntnis von der ursprünglichen Beschaffenheit des echten Erzeugnisses hat sich sogar so weit verloren, daß ein namhafter Vertreter der Önochemie dem Fabrikanten derartiger Gemische erklärte: „Falls man im Handel und Verkehr tatsächlich als Wermutwein nur ein Erzeugnis, das ausschließlich durch Ausziehen aromatischer Pflanzenstoffe mit einem reellen Wein gewonnen ist, versteht, so würde ihr Fabrikat als nachgemacht zu bezeichnen sein. Ob eine solche Auffassung besteht. weiß ich nicht. Ich habe bisher jedenfalls den Wermutwein als ein vollständiges Kunstprodukt angesehen."

Daß eine derartige Stellungnahme nicht den Interessen des Weinbaues dient, liegt auf der Hand. Vielmehr dürfte es für die Nahrungsmittelkontrolle dringend geboten sein, bei Zeiten einzuschreiten, um die Entstehung eines neuen „Handelsgebrauchs" zu verhindern, welcher, wie beim Kognak, die Verschiebung des Normalbegriffs, ja eine völlige Verdrängung der echten Ware zur Folge haben müßte.

Leider bietet es außerordentliche Schwierigkeiten, auf Grund der chemischen Analyse ein sicheres Urteil über die Beschaffenheit von Wermutweinen, besonders

[1]) Vorschriftenbuch für Drogisten, 2. Aufl., 1894, S. 96

über die Hauptfrage: seinen Weingehalt, zu gewinnen. Fast alle Bestandteile des echten Erzeugnisses, wie die Säure und das Glyzerin, werden in berechneter Menge hinzugesetzt, die Aromastoffe der pflanzlichen Drogen machen den Begriff des Extraktrestes illusorisch, und eine Verfälschung, insbesondere durch Wasserzusatz, äußert sich daher fast nur durch die Erniedrigung der Mineralstoffe und ihrer Alkalität, sowie der Phosphorsäure. Immerhin wird man die allergröbsten Falsifikate zu erkennen vermögen. In der folgenden Tabelle sind die Analysen von 22 Wermutweinen, welche 22 verschiedenen Fabrikanten entstammten, zusammengestellt. Wie ersichtlich, zeigt ein großer Teil derselben so abnorme Werte für die genannten Bestandteile und für den Extraktrest, daß eine kolossale Verwässerung als erwiesen anzusehen ist.

No.	Ort der Herstellung	Spezifisches Gewicht	Alkohol	Extrakt	Mineralstoffe	Alkalität	Phosphorsäure (P_2O_5)	Gesamtsäure (als Weinsäure)	Gesamtzucker (als Invertzucker)
			g	g	g	ccmN.-Säure	g	g	g
1	Wiesbaden	1,0434	11,47	15,97	0,060	0,720	0,007	0,270	15,18
2	Dresden	1,0759	11,88	24,64	0,089	0,920	0,008	0,315	21,52
3	„	1,0347	12,43	—	0,091	0,900	0,006	0,383	—
4	Turin	1,0394	12,75	15,37	0,093	0,780	0,007	0,375	13,41
5	Grünberg	1,0291	13,34	12,90	0,100	0,720	0,010	0,260	11,60
6	„	1,0187	13,92	10,37	0,105	0,840	0,008	0,375	5,40
7	Dresden	1,0374	12,97	14,93	0,116	1,000	0,010	0,510	11,40
8	Grünberg	1,0167	14,47	10,11	0,124	0,580	0,017	0,580	8,91
9	„	1,0195	15,90	11,34	0,128	1,400	0,007	0,330	7,93
10	Dresden	1,0248	12,38	11,44	0,143	1,260	0,009	0,308	4,53
11	„	1,0171	12,03	9,34	0,150	1,340	0,005	0,255	—
12	„	1,0152	13,31	9,34	0,151	1,700	0,013	0,330	7,43
13	Grünberg	1,0195	13,58	10,45	0,164	1,440	0,006	0,290	9,01
14	„	1,0190	13,99	10,48	0,164	1,100	0,013	0,420	8,86
15	Dresden	1,0359	9,34	13,29	0,177	1,370	0,017	0,510	—
16	Leipzig	1,0338	12,58	13,86	0,198	0,800	0,019	0,470	11,89
17	Dresden	1,0294	11,57	12,38	0,202	1,960	0,012	0,488	8,92
18	„	1,0353	11,39	13,85	0,230	1,230	0,014	0,840	11,39
19	„	1,0268	10,46	11,42	0,251	2,700	0,022	0,525	7,27
20	Turin	1,0242	11,76	11,09	0,277	1,900	0,024	0,450	7,20
21	Wien	1,0548	10,66	18,69	0,286	2,560	0,045	0,720	16,40
22	Dresden	1,0644	11,88	21,62	0,320	2,580	0,041	0,550	15,16

Die in Verfolg der diesseitigen Beanstandungen angestellten polizeilichen Erörterungen haben durchweg die Berechtigung der gezogenen Schlußfolgerungen ergeben, ja in einem Falle sogar zu einem außerordentlich interessanten Resultate geführt. Der betr. Fabrikant gestand nämlich, seinen Wermutwein nach folgendem Rezept hergestellt zu haben:

775 l Apfelwein
250 l Samos-Ausbruch
678 l Zuckerlösung
10 l Farblösung
85 l Kräutermischung
227 l Weingeist
3 kg Weinsäure

d. h. in 2025 l dieser sog. Wermutweines waren nur 250 l, also weniger als der 8. Teil Wein enthalten, während der Rest aus Apfelwein und Wasser, dem Wesen des normalen Produktes völlig fremden Stoffen bestand. Außerdem war dieses außerordentlich stark verdünnte Getränk noch durch einen künstlichen Teerfarbstoff weinähnlich gefärbt worden.

Nun liegt es wohl für jeden unbefangenen Beurteiler klar zutage, daß derartige Gemische nicht mehr dem Begriffe des Wermutweines entsprechen. Sie haben nicht das Wesen und den Gehalt der echten Ware, sondern sind ganz oder doch wesentlich aus fremdartigen Stoffen künstlich hergestellt und daher als „nachgemacht" im Sinne des N.-M.-G. zu beurteilen. Auf sie finden aber weiter auch die Bestimmungen des Weingesetzes Anwendung und zwar zunächst § 7, da sie unter allen Umständen als weinhaltige, oder wenn gar kein Wein zugegen sein sollte, als weinähnliche Getränke anzusehen sind. Die Verwendung von Teerfarben ist also sicher verboten. Nicht ganz so unbestritten ist die weitere Frage, ob auch die übrigen Vorschriften des Weingesetzes für den Wermutwein Geltung haben. Ich für meine Person hege nicht die mindesten Zweifel, daß diese Frage bejaht werden muß, da Wermutwein sicher Wein im Sinne des Weingesetzes ist und als solcher in § 3 Abs. 5 ausdrücklich namhaft gemacht wird. Wenn hier gesagt wird:

„Es ist verboten die gewerbsmäßige Herstellung oder Nachahmung von Wein unter Verwendung 5. von Säuren, säurehaltigen Stoffen, insbesondere von Weinstein, Weinsäure, von Bouquetstoffen, künstlichen Moststoffen und Essenzen unbeschadet der Verwendung aromatischer oder arzneilicher Stoffe bei der Herstellung von solchen Weinen, welche als landesübliche Gewürzgetränke oder als Arzneimittel unter den hierfür gebräuchlichen Bezeichnungen (Wermutwein, Maiwein, Pepsinwein, Chinawein u. dergl.) in den Verkehr kommen",

so kann das logischerweise unmöglich anders verstanden werden als „Für Wermutwein, als ein landesübliches Gewürzgetränk, ist zwar die Verwendung aromatischer Stoffe erlaubt; im übrigen muß dasselbe aber den Vorschriften des Weingesetzes entsprechen und darf also weder nach § 3 Abs. 5 zugesetzte Weinsäure noch nach Absatz 6 Äpfelwein enthalten."

Allerdings hat die vorstehend dargelegte Auffassung noch nicht die volle Anerkennung der Rechtsprechung gefunden, denn während das Königl. Schöffengericht in Stettin am 31. I. 1900 Erzeugnisse der gekennzeichneten Art als nachgemacht im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes beurteilte, hat das Dresdener Amtsgericht, trotz der Feststellung, daß die Bezeichnung Wermut-Wein zu einer Täuschung des Publikums geeignet sei, nur wegen des Zusatzes der Teerfarbe auf Grund von § 7 des Weingesetzes Verurteilung ausgesprochen. Immerhin ist aber auch hier durch Verwarnungen der Händler so viel erreicht worden, daß die Produzenten ihre Fabrikate nicht mehr als Wermutwein, sondern als Wermutlikör oder unter ähnlichen Bezeichnungen in den Verkehr bringen, welche eine Täuschung der Käufer ausgeschlossen erscheinen lassen und auch vom Standpunkte des Nahrungsmittelchemikers geduldet werden können.

3. Neuere Honigsurrogate.

Seitdem es den Bemühungen der Nahrungsmittelkontrolle gelungen ist, den Verkauf und die Feilhaltung verfälschter Honige unter zur Täuschung des Publikums geeigneten Bezeichnungen, wie Tafelhonig u. dgl. zu verhindern, versuchen die Fabri-

kanten neuerdings ihre Waren mittels einer anderen Methode an den Mann zu bringen. Sie legen ihnen Phantasienamen, wie Meltose, Fruktin, Honamin, bei und kennzeichnen sie auf den Packungen in einigermaßen verständlicher Weise als Ersatzstoffe des Honigs, sodaß den Anforderungen des Nahrungsmittelgesetzes Genüge getan ist. Dafür werden diese Kunstprodukte dann aber vielfach mittels reklamehafter Zeitungsannoncen unter Fortlassung der Deklaration in einer Weise angepriesen, welche eine Irreführung urteilsloser Käufer möglich erscheinen läßt. Um den Konsumenten ein Urteil über den wirklichen Wert dieser Produkte zu gewähren, sei daher nachstehend die Zusammensetzung zweier derartiger „Genußmittel" angeführt.

Der als „bester Ersatz für Bienenhonig" angepriesene **Zuckerhonig Honamin,** der zum Preise von 55 Pfg. für ein Pfund im Kleinhandel verkauft wird, stellt eine honigähnlich riechende und schmeckende, halb auskrystallisierte Masse von folgender Zusammensetzung dar:

Spezif. Gewicht der Lösung 1 + 2	1,114	Zucker, direkt (als Invertzucker) .	54,54 %
Polarisation der gleichen Lösung		Zucker, nach der Inversion . . .	76,83 „
a) direkt (Zuckerskala) . . .	+10,9	Saccharose	23,46 „
b) invertiert (Zuckerskala) . .	—30,6	Stärkesyrup	fehlt
Wasser	20,03 %	Pollenkörner	vorhanden

Demnach dürfte das Erzeugnis als ein Gemisch von ungefähr 30 % Zuckersyrup mit Honig und vielleicht Invertzucker anzusprechen sein.

Weit weniger erfreulich erscheint das Resultat einer Untersuchung von **Dr. Oetkers Fruktin,** welches von dem bekannten Bielefelder „Institut für Küchenchemie" in den Verkehr gebracht wird. Nach Angabe der mit dem Bilde einer Biene (!) geschmückten Etikette soll man durch einmaliges Aufkochen des 490 g wiegenden Packetinhaltes mit 1/8 l Wasser etwa 600 g **Honig**-Ersatz (das letztere Wort wie üblich, sehr unscheinbar gedruckt!), wie er nicht schöner und billiger gedacht werden kann, erhalten. Auch wird dem Mittel nachgerühmt, daß es sehr großen Nährwert besitzt, leicht vom Körper resorbiert wird und den Muskeln Kraft verleiht. Außerdem enthält ein im Innern des Päckchens befindlicher Reklamezettel, auf welchem das Erzeugnis nun frischweg Tafelhonig benannt wird, zahlreiche Anerkennungsschreiben von Hausfrauen, besonders Kochbuch-Verfasserinnen, denen der Fruktin-Honig sehr gut geschmeckt haben soll.

Fruktin stellt eine weiße, grobkrystallinische Masse dar, welche einen rein süßen und schwach säuerlichen Geschmack besitzt. Beim Übergießen mit Wasser treten an zahlreichen Stellen verschiedenfarbige, rote, violette, braune, grüne und gelbe Strömchen von Teerfarben auf, welche sich beim Erhitzen zu einer honigähnlichen, bräunlichgelben Mischfarbe vereinigen. Die chemische Analyse führte zu folgenden Befunden:

Wasser	0,26 %	Polarisation des Normalgewichtes zu 100 ccm	a) direkt (Zuckerskala) . . .	+99,0
Mineralstoffe	0,037 %		b) invertiert (Zuckerskala) 16° C .	—36,0
Phosphorsäure (P_2O_5)	0	Zucker, direkt (Invertzucker) . .		0,494 %
Freie Säure (Weinsäure)	0,268 „	Saccharose		99,0 „
Flüchtige Säure (Ameisensäure) .	0,053 „	Pollenkörner		fehlen
Stickstoff	0,017 „			

d. h. Fruktin ist, abgesehen von minimalen Beimengungen verschiedener Teerfarben und von 1/4 % Weinsäure nichts anderes als gewöhnlicher Rübenzucker.

Der aus ihm nach Vorschrift hergestellte Fruktin-Honig enthält neben ungefähr 17 % Wasser, 69 % Invertzucker und 14 % Rohrzucker und ist demnach als ein Zuckersyrup anzusprechen. Man sieht also, daß die Verfasserinnen der zur Reklame benutzten Anerkennungsschreiben, bezw. ihre Gäste, sich sehr getäuscht haben, als sie diesen Zuckersyrup als reinen guten Bienenhonig lobten, und besser eine größere Zurückhaltung beobachtet hätten.

Natürlich hat die amtliche Nahrungsmittelkontrolle keine Veranlassung, sich mit diesem Erzeugnisse näher zu befassen. Sie kann wohl das Publikum über den Wert und die wahre Zusammensetzung aufklären, muß aber im übrigen von einem Vorgehen auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes abraten, da der Aufdruck der Packete, trotz des sehr klein gehaltenen Wörtchens „Ersatz" von den meisten Richtern voraussichtlich nicht als eine zur Täuschung geeignete Bezeichnung angesehen werden wird.

Hierauf folgte das Referat:

Vorschläge des Ausschusses[1]) zur Abänderung des Abschnittes „Gewürze" der „Vereinbarungen" (Heft II, S. 53—78).

Berichterstatter: **E. Spaeth**-Erlangen.

In einer am 7. April 1903 in Mainz abgehaltenen Sitzung hat der Ausschuß der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker den Beschluß gefaßt, daß die Organisation der am 15. November 1902 neubegründeten Kommissionen für die Bearbeitung der einzelnen Abteilungen unseres Arbeitsgebietes nach Möglichkeit gefördert werden solle, sodaß von den einzelnen Vorständen dieser Kommissionen über ihre Tätigkeit in der in Bonn abzuhaltenden Ausschußsitzung schon Bericht erstattet werden könne.

Mir, als Mitglied des Ausschusses der Freien Vereinigung, war bei der Verteilung der verschiedenen Referate das Kapitel „Gewürze" zur weiteren sachgemäßen Bearbeitung als Referenten übertragen worden.

Der weiteren Aufforderung unseres hochverdienten, leider durch den Tod uns entrissenen Vorsitzenden, Obermedizinalrates Dr. Hilger entsprechend, habe ich eine Anzahl bewährter Fachgenossen in einem Schreiben vom 12. Mai 1903 gebeten, unsere Arbeit mit Rat und Tat unterstützen zu wollen und habe darauf die Herren, die sich zu dieser Mitarbeit bereit erklärten, zu einer Kommissionssitzung nach Bonn am 2. August 1903 eingeladen, in welcher über eine Reihe von Fragen beraten werden konnte. In der am 12. Mai 1904 in Stuttgart abgehaltenen Ausschußsitzung wurde endlich beschlossen, daß bei der nächsten Jahresversammlung, also auf unserer diesjährigen, der Referent eingehenden Bericht über seine Tätigkeit zu erstatten bezw. sein Referat abgeschlossen zu übergeben habe.

---

[1]) Bei der Drucklegung des Berichtes sind noch einige meist redaktionelle Änderungen der ursprünglichen Fassung der Leitsätze vorgenommen worden, durch die jedoch der Inhalt der Leitsätze nicht geändert worden ist. *E. Spaeth.*

Ich habe deshalb unterm 29. Juli 1904 an die Herren Mitglieder der Kommission gedruckte Abänderungsvorschläge mit der Bitte übersandt, mir ihre Ansichten über diese Vorschläge, dann die Ergebnisse neuerer Arbeiten zukommen lassen und auch Wünsche in bezug auf andere noch verbesserungsbedürftige, in meinen Vorschlägen nicht genannte Abschnitte, zu meiner Kenntnis bringen zu wollen.

Bevor ich an die Erstattung meines Referates über die Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes Gewürze der Vereinbarungen herantrete, bitte ich mir noch wenige Worte gestatten zu wollen.

Wenn ich seinerzeit dem ja ehrenvollen Auftrage, das Kapitel Gewürze zur weiteren sachgemäßen Bearbeitung zu übernehmen, nicht ungern nachgekommen bin, so muß ich gestehen, daß ich dies nur in dem Bewußtsein tat, daß ich von einer Anzahl sehr bewährter Fachgenossen bei dieser nicht geringen Arbeit mit Rat und Tat unterstützt werden würde; ich habe mich auch zu meiner großen Freude nicht getäuscht. Es ist mir deshalb vor allem noch ein Bedürfnis, den Herren Kollegen Beythien, Härtel, Hebebrand, Mai, H. Schlegel und Prof. Weller, sowie auch den der Kommissionssitzung in Bonn beiwohnenden Herren den verbindlichsten Dank für die wertvollen Ratschläge zum Ausdruck bringen zu können.

M. H.! Ich brauche es Ihnen ja nicht besonders zu sagen, sie wissen selbst, daß das Kapitel „Gewürze" nach verschiedenen Richtungen hin keineswegs in analoger Weise behandelt werden kann, wie ein Kapitel, das ausschließlich unsere chemischen Kenntnisse in Anspruch nimmt. Wir haben hier auch die botanisch-mikroskopische Untersuchung als sehr wichtigen und wesentlichen Teil in den Bereich unserer Untersuchungen und unserer Beurteilung einzubeziehen und wir haben hier auch noch mehr, wie bei den anderen Kapiteln, mit sogenannten Handelsgebräuchen und mit Handelsmißbräuchen zu rechnen. Eines kann ich nicht unerwähnt lassen und Sie müssen mir als Mitarbeiter an dem Entwurfe des Kapitels „Gewürze" der Vereinbarungen noch diese kurzen Ausführungen zugute halten: Wenn das Kapitel „Gewürze" eines der ersten, oder sogar das erste ist, das besprochen werden soll, so muß ich der Meinung entgegentreten, als ob gerade dieses Kapitel sich besonders verbesserungsbedürftig gezeigt hätte; im Gegenteil, aus der Anerkennung, die in der in Bonn abgehaltenen Kommissionssitzung Herr Professor Dr. Giesenhagen der Bearbeitung des mikroskopisch-botanischen Teiles der Vereinbarungen auszusprechen die große Güte hatte und weiterhin aus den neuerdings erschienenen Vereinbarungen der Amerikaner konnte ich zu meiner großen Freude ersehen, daß wir uns bei der Bearbeitung der „Vereinbarungen" seinerzeit im ganzen und großen unter Würdigung der Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung und der Erfahrungen der Praxis auf dem richtigen Wege befunden haben.

Daß manche Verbesserungen und zweckfördernde Änderungen wünschenswert sind, das gestehe ich gerne und offen zu und Sie mögen aus meinen Mitteilungen entnehmen, daß wir bemüht waren, überall wo es uns nötig erschien, die verbessernde Hand anzulegen, vor allem aber die in nicht geringer Zahl und in mannigfacher Verschiedenheit aufgetauchten neuen Fälschungen mit Hilfe geeigneter Methoden zu erkennen und zu bestimmen, die neuen Erfahrungen in bezug auf Untersuchung und Beurteilung zu verwerten und endlich auch in kurzer aber präziser Form unsere Anforderungen an eine marktfähige Ware zu kennzeichnen.

Allgemeiner Teil.

M. H.! Der allgemeine Teil unseres Kapitels wäre nach verschiedenen Richtungen hin eingehender zu bearbeiten. So erscheint es vor allem nötig, eingangs wenigstens eine kurze Erklärung des Begriffes „Gewürze" anzugeben, indem vielleicht gesagt wird:

Als Gewürze bezeichnet man Pflanzenteile, die wegen ihrer charakteristischen Bestandteile, als welche vorwiegend flüchtige ätherische Öle, aromatische Körper und Harze, beim Safran auch noch Farbstoff in Betracht kommen, zum Würzen von Nahrungsmitteln Verwendung finden und die eine nicht unwichtige Rolle im Ernährungshaushalte spielen.

Neben anderen z. T. stilistischen Änderungen scheint es besonders geboten, auf die Wichtigkeit und auf den Wert der richtigen Probenentnahme für eine einwandfreie Beurteilung der Gewürze hinzuweisen; es dürfte dies in folgender Fassung genügend zum Ausdruck gebracht sein:

Bei der Beurteilung der Gewürze auf Grund des gefundenen Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) sind die Lagerungs- und Aufbewahrungsverhältnisse der Gewürze im Groß- wie im Kleinhandel sehr zu berücksichtigen, da durch Temperatursteigerungen, durch vorhandene Feuchtigkeit, durch zu trockenes Lagern und dergl. die Ergebnisse der Bestimmung etwas beeinflußt werden können. Vor allem muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß vor der Entnahme der Proben eine Durchmischung des Inhaltes der Aufbewahrungsgefäße zu erfolgen hat, auch empfiehlt sich besonders bei großen Vorräten die Entnahme der Probe an verschiedenen Stellen der Aufbewahrungsgefäße, da z. B. durch den Transport, durch häufiges Hin- und Herbewegen der Transport- und Aufbewahrungsgefäße, besonders wenn zu letzteren Schubladen benutzt werden, eine Entmischung stattgefunden haben kann.

Besondere Vorsicht wird bei der Verwertung der Analysenergebnisse dann noch anzuraten sein, wenn etwa Reste von länger aufbewahrten Gewürzen zur Prüfung vorgelegen haben sollten.

Deswegen soll der Sachverständige, wenn er nicht selbst die Probenentnahme betätigen kann, den mit der Entnahme der Proben beauftragten Organen genaue Fingerzeige in diesem Sinne geben.

Bei der Aufzählung der verschiedenen bei der Verfälschung der Gewürze in Anwendung kommenden Fälschungsmittel müssen alle bekannt gewordenen genannt werden; besonders ist zu gedenken der Wiederverwendung extrahierter Gewürze.

Vom Herrn Kollegen Härtel ist angeregt worden, an Stelle des Ausdruckes „marktfähig" die Bezeichnung „technisch rein" zu setzen; diese gewiß beachtenswerte Ansicht wird damit begründet, daß als technisch rein diejenigen Gewürze zu bezeichnen sind, welche außer den technisch nicht zu vermeidenden kleinen Verunreinigungen keinerlei fremde Stoffe enthalten; auch soll aufgenommen werden, daß solche Gewürze, welche als „gemahlen" bezeichnet werden, ebenfalls technisch rein sein müssen. Kollege Härtel hält dies für nötig, um Wortklaubereien aus dem Wege zu gehen, da schon die Ansicht vertreten worden wäre, nur der als „rein gemahlener Pfeffer" bezeichnete Pfeffer z. B. müsse rein sein, während bei einer nur als „gemahlener schwarzer Pfeffer" bezeichneten Ware ein Schalenzusatz erlaubt sei.

Was die letztere Anregung betrifft, so dürfte die bei sämtlichen Gewürzen angegebene präzise Fassung, was wir unter marktfähiger Ware bei ganzen wie bei gemahlenen Gewürzen zu verstehen haben, gewiß jede gegenteilige Ansicht von vornherein ausschließen; diese Anforderungen, die bei jedem einzelnen Gewürze an dessen Beschaffenheit als marktfähige Ware zu stellen sind, ebenso die Angabe was unter jedem Gewürze zu verstehen ist, liegen Ihnen gedruckt vor.

Der Ausdruck „marktfähig" erscheint mir aber besser am Platze, als die vor-

geschlagene Bezeichnung; jede marktfähige Ware muß an sich schon im technischen Sinne rein sein; eine Ware, ein Gewürz kann aber z. B. wohl technisch rein sein, es kann aber mit Pilzmycel durchsetzt sein; marktfähig ist aber eine derartige Ware dann nicht mehr. Übrigens erklären auch die im allgemeinen Teil angegebenen Ausführungen, die zweckmäßiger wohl in der folgenden Fassung aufzunehmen sein möchten, den Begriff der Marktfähigkeit:

Es ist zu berücksichtigen, daß bei der Reinigung der Gewürze, auch wenn diese noch so sorgfältig erfolgen sollte, geringe Beimengungen von Stengel- und Stielresten und von anderen Teilen der betreffenden Blütenteile, der Früchte und der Samen, ferner besonders von Mineralbestandteilen (Teilchen von Sand, Lehm u. s. w.), als zufällige Beimengungen von der Gewinnung und von der Ernte herrührend, kaum vermieden werden können. Auch muß weiter berücksichtigt werden, daß bei der Herstellung der gemahlenen Gewürze getrennte Räume für die mechanische Zerkleinerung der einzelnen Gewürze nicht wohl verlangt werden können, wodurch die nicht selten vorzufindenden geringen Mengen fremder Bestandteile anderer Gewürze in den betreffenden gemahlenen Gewürzen sich erklären lassen. Ebenso können auch geringe Beimengungen vereinzelter fremder Stärkekörner in Gewürzen, sowie z. B. das Vorhandensein von geringen Mengen von Nelkenstielen in gemahlenen Nelken und dergl. den Begriff der Marktfähigkeit selbstredend nicht in Frage stellen.

Gewürze, die äußerlich schon ein abnormes verdorbenes Aussehen zeigen, die unter dem Mikroskop betrachtet, von Pilzfäden durchzogen und durchwachsen erscheinen, also „schimmelig“ sind, können nicht als marktfähige Waren betrachtet werden, sie sind als verdorben zu beanstanden.

Der höchst zulässige Gehalt der Gewürze an Mineralbestandteilen und an „Sand“ ist zweckmäßig bei der Besprechung des betreffenden Gewürzes aufzuführen. Die Anmerkung auf Seite 55 der „Vereinbarungen“ ist zu streichen, da in dem Texte bereits aufmerksam gemacht wurde, daß zu feuchtes bezw. zu trockenes Lagern die Resultate der Bestimmung der Mineralbestandteile immerhin etwas beeinflussen können.

Einem Wunsche nach einer eingehenden Schilderung der sachgemäßen Behandlung und Vorbereitung der Gewürze für die mikroskopische Prüfung im allgemeinen Teile dürfte wohl nicht Rechnung zu tragen sein, da die „Vereinbarungen“ kein Lehrbuch ersetzen sollen, und da doch vor allem die praktische Ausführung dieser Prüfungen auch praktisch erlernt sein muß; diese Ansicht wurde seinerzeit von den in der Kommissionssitzung in Bonn anwesenden Herren einstimmig vertreten; in der gleichen Versammlung wurde ebenso einstimmig beschlossen, daß gegen die auftauchende Ansicht, die Gewürze lediglich nur nach ihren wertvollen Bestandteilen zu beurteilen, Stellung zu nehmen ist.

Der die chemische Untersuchung der Gewürze behandelnde Teil bedarf in einigen Fällen der Ergänzung. Außer einigen stilistischen Änderungen und außer notwendig gewordenen Zusätzen glaube ich in erster Linie, einer Anregung von Herrn Kollegen Beythien gerne folgend, noch auf eine vorsichtige Veraschung bei der Bestimmung der Mineralbestandteile aufmerksam machen und hierbei die Verwendung des Pilzbrenners empfehlen zu sollen.

Beizufügen ist, daß eine Prüfung der Asche auf besondere Bestandteile — beim Safran z. B. kann dies hie und da nötig werden — nach dem allgemeinen Gange der chemischen Analyse zu erfolgen hat; weiters halte ich für erwähnenswert, daß gemahlener Pfeffer und Piment besonders, die nicht selten grob gemahlen vorliegen, vor dem Abwägen für die Aschenbestimmung fein zu verreiben sind, um allenfalls vorhandene Stückchen Erde u. s. w. gleichmäßig zu verteilen. Daß wir einer Bestimmung des Wassers in den Gewürzen keinen besonderen Wert beilegen können, wissen wir, da der Gewichtsverlust beim Trocknen auch durch das Entweichen

flüchtiger Stoffe veranlaßt wird; es empfiehlt sich, die Bestimmung nach dem von A. L. Winton, A. W. Ogden und W. L. Mitchell angegebenen Verfahren, das aufzuführen ist, vorzunehmen. Die Methoden der Bestimmung des Kaltwasserextraktes, dessen Kenntnis bei der Prüfung des Ingwers auf einen Zusatz von extrahierter Ware z. B. notwendig werden kann, des alkoholischen und des ätherischen Extraktes, sind neu aufzunehmen und entsprechend zu ergänzen. Die Bestimmung der Stärke hat nach dem Verfahren von Maercker und Morgen in der Abänderung von v. Raumer zu erfolgen; das Verfahren ist bei der Prüfung des Pfeffers auf Pfefferschalen genau zu beschreiben.

Wie Sie, m. H., aus meiner Abhandlung über die Untersuchung und Beurteilung des schwarzen Pfeffers in unserer Vereinszeitschrift[1]) entnehmen konnten, kommt der richtigen Bestimmung der Rohfaser — wir müssen diesen Ausdruck wählen und dürfen nicht von Cellulose oder von Holzfaser reden — für die Beurteilung der Gewürze, besonders für die Prüfung des Pfeffers auf Schalenzusatz, ein großer Wert zu; eine derartige wichtige Methode soll nun aber auch immer einheitlich ausgeführt werden und Herr Kollege Hebebrand hat mit Recht verlangt, daß die Ausführungsweise dieser Bestimmung genau aufgeführt werden möge. Diesem Wunsche ist Rechnung zu tragen.

Das für die Bestimmung des ätherischen Öles empfohlene Verfahren von C. Mann, der das mit Wasserdämpfen abgetriebene Öl mit Rhigolen aufnehmen läßt, ist umständlich in seiner Ausführung; weiter ist, wie von verschiedener Seite schon hervorgehoben worden ist, das leichtsiedende Rhigolen im Handel nicht zu haben und endlich ist damit wegen seines so niedrig liegenden Siedepunktes sehr schwierig zu arbeiten. Die mit unserer seitherigen Methode gewonnenen Ergebnisse sind genau genug; zudem wissen wir ja nur zu gut, welchen großen Schwankungen der Gehalt an ätherischem Öl in den anerkannt reinen Gewürzen unterworfen ist.

Beizufügen wäre der seither in Anwendung gewesenen Methode der Bestimmung des ätherischen Öles noch, daß das aus dem Destillate ausgesalzene ätherische Öl mit Äther auszuschütteln, die Ätherlösung an der Luft zu verdunsten und der Rückstand im Vakuum zu trocknen ist.

Bei der Stickstoff-Bestimmung im Pfeffer bezw. im ätherischen Extrakte desselben muß das Gunning-Arnold'sche Verfahren angewendet werden. Doch wären nach meiner Anschauung eingehendere Versuche anzustellen, ob eine einwandfreie Stickstoffbestimmung im Pfeffer damit überhaupt möglich ist.

Wenn eine Gerbstoff-Bestimmung in Gewürzen notwendig werden sollte, dann ist diese nach der Indigomethode durchzuführen. Dieser Zusatz wäre noch zu machen.

Bei der Beschreibung der einzelnen Gewürze empfiehlt sich in erster Linie eine übersichtlichere Anordnung des Stoffes und die Einhaltung einer bestimmten Reihenfolge, wodurch dem Suchenden nicht nur manche Zeit erspart, sondern auch eine schnellere Orientierung erleichtert wird. Ich möchte folgende alphabetieche Reihenfolge, die ich bei der Zusammenstellung bewährt gefunden habe, empfehlen:

Zuerst hat eine kurze Begriffserklärung, was unter dem betreffenden Gewürze zu verstehen ist, zu erfolgen; es sind hierauf die Stammpflanze, die Familie, das Vaterland und die Handelssorten zu nennen und dann ist eine kurzgefasste Beschreibung des Gewürzes nach seinem Aussehen und Eigenschaften zu geben; hieran hätte sich eine genaue Angabe anzureihen, was man unter marktfähiger Ware bei jedem Gewürze zu verstehen hat und welchen Anforderungen eine solche marktfähige Ware entsprechen muß unter Anfügen der als anerkannt einwandfreien Grenzwerte.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 577.

Diejenigen Zahlenwerte, die auf Grund verschiedener, noch weiter auszubauender Methoden erhalten werden, und die durch die Ergebnisse eines umfassenderen Untersuchungsmateriales als ganz zutreffend bewiesen werden müssen, die aber bei der Beurteilung in manchen Fällen immerhin schon von Wert sein können, sind besonders zu erwähnen; diesen Zahlen kommt die Eigenschaft und der Wert der eigentlichen Grenzzahlen natürlich noch nicht zu.

Dann sind zu nennen die sämtlichen bei den einzelnen Gewürzen beobachteten Fälschungen; daran anschließend hätte die eingehende Beschreibung der Beschaffenheit der reinen Ware unter dem Mikroskop zu folgen und endlich wäre der Nachweis der genannten Verfälschungen mit Hilfe des Mikroskopes und auf Grund chemischer Untersuchungen zu behandeln. Der anatomische Bau der Gewürze und der in Betracht kommenden Fälschungsmittel dürfte besonders bei einzelnen Gewürzen eingehender zu schildern sein.

In besonderen Abschnitten sind abzuhandeln: Anis, Fenchel, Kümmel, Koriander, Majoran und Vanille.

Wir kämen nun zur Besprechung der einzelnen Gewürze selbst:

Beschreibung der einzelnen Gewürze.

1. Anis.

Bei den Verfälschungen des Anis ist zu nennen die Beimengung ganz oder teilweise extrahierter, des wertvollen ätherischen Öles beraubter Früchte, die an ihrem dunkleren Aussehen und an dem Fehlen von Geschmack und Geruch leicht zu erkennen sind. In italienischer Ware ist wiederholt die wohl zufällige Beimischung der Früchte des Schierlings beobachtet worden.

Der anatomische Bau der Anisfrucht ist zu schildern, da nach einigen mir vorliegenden Rezepten gemahlener extrahierter Anis als Fälschungsmittel für gemahlenen schwarzen Pfeffer verwendet wird.

An Anis haben wir folgende Anforderungen zu stellen:

Anis besteht aus den getrockneten Spaltfrüchten von Pimpinella Anisum L., Familie der Umbelliferen.

Marktfähiger Anis muß aus den unversehrten, ihres ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubten Anisfrüchten bestehen und einen kräftigen Geruch und Geschmack zeigen.

Als höchste Grenzzahlen haben, auf lufttrockene Ware berechnet, zu gelten für Mineralbestandteile (Asche) 10 %, für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 2,5 %.

2. Fenchel.

Zu erwähnen wären die einzelnen Handelssorten.

Bei den Verfälschungen ist hauptsächlich der in letzter Zeit so häufig beobachteten Fälschung durch Zusatz von extrahierter Ware zu gedenken; besonders der galizische und der mährische Fenchel erwiesen sich oft in außerordentlich hohem Maße damit verfälscht. Die 3 verschiedenen Sorten extrahierter Ware, wie sie Neumann Wender schildert, wären zu nennen, da die Kenntnis der verschiedenen Extraktionsweisen für die Beurteilung nicht unwesentlich ist. Weitere Fälschungen bestehen in dem Färben nicht nur der reinen, sondern besonders der extrahierten Ware; das Färben kommt aber ebenfalls bis jetzt fast nur bei dem galizischen Fenchel vor.

Der Nachweis dieser Fälschungen ist auf Grund der in unserer Anstalt

reichlich gesammelten Erfahrungen am besten in folgender einfachen Weise zu erbringen:

Fast immer ist es nämlich möglich, die extrahierten Früchte sofort an ihrer dunkelen Farbe zu erkennen und dieselben auszulesen; durch Wägen der ausgelesenen extrahierten Früchte kann die zugesetzte Menge leicht ermittelt werden. In zweifelhaften Fällen zieht man die Alkoholprobe nach Sendtner und Juckenack zu Rate; die isolierten Früchte sind noch auf ihren Geschmack zu prüfen. Beim 24-stündigen Macerieren mit Wasser färben die extrahierten Früchte das Wasser dunkelbraun, reine Ware färbt das Wasser gelblichgrün.

Beim Durchschneiden der Früchte sind die extrahierten leicht kenntlich an dem dunklen schwarzen Endosperm. Der Nachweis des Farbstoffes ist ein leichter; die aufgefärbten Früchte fallen bei der oberflächlichen Besichtigung bereits auf; in den Tälchen der Früchte hängt der leicht abzulösende Farbstoff, der meist aus dem sogenannten Schüttgelb, einem durch Niederschlagen mit Alaun und Kreide oder Barytsalzen gewonnenen gelben Farbstoff der Gelbbeeren- und Quercitronrinde, besteht; auch Ocker, sogar Chromgelb wurden als Farbstoffe vorgefunden. Für den Farbstoffnachweis besitzt besonders bei nur geringen vorhandenen Mengen, was zuerst von Raumer beobachtet hat, die mikroskopische Prüfung des von den Früchten abgesiebten Pulvers sehr gute Dienste; man findet in diesem die glänzenden Farbstoffteilchen und auch immer Stärke vor, woraus zu schließen ist, daß der obengenannte Pflanzenfarbstoff in Verbindung mit Stärke als eine Art Puder aufgetragen wird.

Diese Mitteilungen könnten bei der Abänderung des Kapitels „Gewürze" berücksichtigt werden.

An Fenchel sind folgende Anforderungen zu stellen:

> Fenchel besteht aus den getrockneten reifen Spaltfrüchten von Foeniculum vulgare Miller, Familie der Umbelliferen.
>
> Marktfähiger Fenchel muß aus den unverletzten, ihres ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubten Fenchelfrüchten bestehen; er muß den charakteristischen Geruch und Geschmack deutlich erkennen lassen und darf Fruchtstiele in größerer Menge nicht enthalten.
>
> Als höchste Grenzzahlen haben auf lufttrockene Ware berechnet zu gelten für Mineralbestandteile (Asche) 10%, für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 2,5%.
>
> Künstliche Färbung des Fenchels ist als Fälschung zu erachten.

3. Gewürznelken (Nelken).

Unter den Verfälschungen müssen genannt werden: Zusatz von entölten Nelken, von Nelkenstielen, von entölten Nelkenstielen und von Kakaoschalen. Die mikroskopisch wichtigen und charakteristischen Bestandteile der letzteren sind zu erwähnen.

Aufzunehmen wäre weiter unter anderem auf Vorschlag von Herrn Kollegen Beythien die zum Auslesen verdächtiger Proben geeignete Vorprüfung, das Verstäuben des Nelkenpulvers auf Eisenchloridlösung.

Zu erwähnen ist ferner, daß das Vorhandensein vereinzelter Stärkekörner der Mutternelken im Nelkenpulver nicht als Fälschung anzusehen ist und daß vor allem diese Stärkekörner nicht mit denen des Ingwers verwechselt werden dürfen.

Nach Ansicht eines Sachverständigen aus der Praxis wäre der Gehalt an Nelkenstielen, der in Nelken gestattet werden soll, mit 10% zu niedrig bemessen. Ich möchte jedoch vorschlagen, es bei unserer alten Fassung zu belassen; bei uns waren in den letzten Jahren äußerst wenig gemahlene Nelken wegen eines größeren Gehaltes an Stielen zu beanstanden; ferner fand ich bei meinen Inspektionen ganze Ware vor, die durchgehends sehr wenig Stiele erkennen ließ, ein Beweis, daß leicht

eine unseren Anforderungen entsprechende Ware geliefert werden kann. Ich muß endlich hierzu noch bemerken, daß die Amerikaner in ihren Anforderungen auch hier strenger sind; sie gestatten nur einen Zusatz von 5% Nelkenstielen in den Nelken. Was wir unter Nelken zu verstehen haben, findet sich in folgenden Leitsätzen angegeben:

Gewürznelken (Nelken) sind die nicht vollständig entfalteten (unaufgeblühten) getrockneten Blüten von Eugenia aromatica Baillon (Eugenia caryophyllata Thunberg, Iambosa Caryophyllus Niedenzu, Caryophyllus aromaticus L.) zu der Familie der Myrtaceen gehörend.

Marktfähige ganze Nelken müssen unverletzt, voll sein und aus Unterkelch und Köpfchen bestehen; sie dürfen weder ganz noch teilweise ihres ätherischen Öles beraubt sein, müssen stark nach Eugenol riechen und schmecken und müssen beim Drucke mit dem Fingernagel aus dem Gewebe des Unterkelches leicht ätherisches Öl absondern.

Für den Gehalt an Mineralbestandteilen, an Nelkenstielen und an ätherischem Öl gelten die gleichen Anforderungen, wie bei den gemahlenen Nelken.

Marktfähige gemahlene Nelken müssen braunrot, braun und von kräftigem Geruch und Geschmack sein; ein Zusatz von Nelkenstielen oder von entölten Nelken bei der Herstellung der gemahlenen Ware ist unstatthaft.

Der Gehalt an Nelkenstielen darf 10% nicht übersteigen; der Gehalt an ätherischem Öl muß mindestens 10% betragen.

Als höchste Grenzzahlen für den Gehalt an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrockenen Ware haben zu gelten 8% und für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 1%.

4. Ingwer.

Als Verfälschungen sind noch zu nennen verschiedene Mehle, Mandelkleie, Kurkuma, Lein- und Rapskuchen, Cayennepfefferschalen und vor allem ausgezogener Ingwer. Zu gedenken ist der hohen Verkleisterungstemperatur der Ingwerstärke (bei 80°) im Gegensatze zu der viel niedrigeren der Mehle (62—65°).

In der Literatur finde ich die Anschauung verbreitet, daß z. B. zum Nachweise von erschöpftem Ingwer ein Bedürfnis nach neueren, besseren Methoden nicht vorliegen dürfte, da Ingwerpulver in Deutschland fast nie gehandelt werde; diese Ansicht ist ganz unrichtig; in dem der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen z. B. unterstellten Wirkungskreise wird beinahe überall, selbst häufig in den kleinsten Spezereiläden, gemahlener Ingwer feilgehalten.

Zum erfolgreichen Nachweise von erschöpftem Ingwer im Ingwerpulver muß eine eingehende Untersuchung vorgenommen werden, da, je nachdem zur Extraktion Wasser oder Alkohol oder Äther Verwendung gefunden haben, sich verschiedene Werte für die einzelnen in Betracht kommenden Bestandteile ergeben, die zweckmäßig tabellarisch aufzuführen sind; aus diesen Werten, den Mittelwerten, die für reine Ware ferner für Ware, die mit Alkohol oder mit Äther ausgezogen wurde, und für Ware, die mit Wasser behandelt war, erhalten worden sind, kann dann eine Beurteilung des Ingwerpulvers nach der erwähnten Richtung hin nicht allzuschwer ermöglicht werden. Zu berücksichtigen sind bei dieser Untersuchung die Gesamtmenge der Asche, die Menge der in Wasser löslichen Asche, des flüchtigen und des nichtflüchtigen Ätherextraktes, des Alkoholextraktes und des Kaltwasserextraktes.

Für Ingwer werden folgende Leitsätze vorgeschlagen:

Der Ingwer ist der gewaschene, getrocknete, von den äußeren Gewebsschichten ganz oder teilweise befreite Wurzelstock (Rhizom) von Zingiber officinale Roscoe, Familie der Zingiberaceen.

Marktfähiger Ingwer, sowohl ganzer wie gemahlener, muß aus dem vorher weder ganz noch teilweise extrahierten Rhizom bestehen und muß einen angenehm gewürzhaften Geruch und einen brennenden Geschmack zeigen.

Als höchste Grenzzahlen des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrockenen Ware haben zu gelten 8 % und für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 3 %.

5. Kardamomen.

Herr Kollege Schlegel hat darauf aufmerksam gemacht, daß die für die Kardamomen in den „Vereinbarungen" angegebenen Grenzzahlen für den Aschengehalt abzuändern bezw. zu erhöhen sind. Der Gehalt an Mineralbestandteilen in den Kardamomen ist nun wirklich ein sehr schwankender und liegen die Zahlen zum Teil weit auseinander; auch aus der Literatur entnehmen wir, daß die Mineralbestandteile selbst bei der gleichen Varietät niemals konstante sind, sodaß z. B. R. C. Cowley und J. P. Catford auf Grund der Ergebnisse ihrer Untersuchungen erklärten, daß die Aschenbestimmung an und für sich von fraglichem Werte für die Beurteilung ist.

Die Zahlen für die Asche wurden wesentlich erhöht. Kollege Schlegel erwähnt noch, daß in Süddeutschland als Gewürz vorwiegend die wild wachsenden Ceylon-Kardamomen Verwendung finden und daß deshalb zwischen Malabar- und kultivierten Ceylon-Kardamomen einerseits und zwischen den wild wachsenden Ceylon-Kardamomen andererseits zu unterscheiden sein dürfte; der Gehalt der letzteren an Mineralbestandteilen ist nach den angestellten Untersuchungen zwar ein etwas höherer, doch liegen die Zahlen noch innerhalb der unten angegebenen Grenzen.

Unter den Verfälschungen sind zu nennen die runden Kardamomen von Amomum Kardamomum L. und die großen Kardamomen von verschiedenen Amomum-Arten; die Samen dieser Arten schmecken kampferartig.

Die mikroskopisch wichtigen Merkmale der Fruchtschalen sind ausführlicher aufzuzählen und zu schildern; außer durch die mikroskopische Untersuchung kann auch durch die Bestimmung der Rohfaser diese Beimischung in nicht deklarierter Ware erkannt werden. Die Schalen enthalten etwa 30 % Rohfaser. Auch der Verwendung von entöltem Samenpulver wäre zu gedenken; aus diesem Grunde wurde auch eine unterste zulässige Grenze für den Gehalt an ätherischem Öle festgesetzt.

An Kardamomen sind die folgenden Anforderungen zu stellen:

Kardamomen sind die Früchte von Elettaria Cardamomum White et Maton, die als sogen. kleine Kardamomen oder Malabarkardamomen aus Vorderindien stammen, oder die Früchte von einer Spielart der vorigen Pflanze, von Elettaria Cardamomum major Smith, die als sogen. lange oder Ceylon-Kardamomen auf Ceylon wild wachsen und angebaut werden, Familie der Zingiberaceen.

Marktfähige gemahlene Kardamomen dürfen nur aus den Samen bestehen; sie müssen einen angenehmen, scharf aromatischen Geruch und Geschmack zeigen.

Der Gehalt an ätherischem Öl betrage nicht unter 3 %.

Die Herstellung von Mahlprodukten mit Hüllen (Fruchtschalen) ist unter entsprechender Deklaration zulässig.

Als höchste Grenzzahlen des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) haben, auf lufttrockene Ware berechnet, zu gelten:

	Asche	In 10 %-iger Salzsäure unlösliche Asche
Für ganze Kardamomen (mit Hüllen)	14 %	4 %
„ Kardamomen-Samen	10 „	4 „

6. Koriander.

Koriander sind die Spaltfrüchte von Coriandrum sativum L., Familie der Umbelliferen.

Marktfähiger Koriander. Als höchste Grenzzahlen für den Gehalt an Mineralbestandteilen (Asche) haben, auf lufttrockene Ware berechnet, zu gelten 7,0% und für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 2,0%.

7. Kümmel.

Als wohl einzige, aber um so häufiger zu beobachtende Verfälschung ist zu nennen die Beimengung von ausgezogenem Kümmel, dessen Nachweis durch einfaches Auslesen, wie beim Fenchel erfolgt. Nicht selten sind hier die Früchte noch zerquetscht.

Der anatomische Bau des Kümmels ist zu schildern, da gemahlener Kümmel ebenfalls gehandelt wird.

Für Kümmel gelten folgende Leitsätze:

Kümmel besteht aus den getrockneten Spaltfrüchten von Carum Carvi L., Familie der Umbelliferen.

Marktfähiger Kümmel muß aus den unverletzten, ihres ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubten Kümmelfrüchten bestehen und muß den charakteristischen Geruch und Geschmack erkennen lassen.

Als höchste Grenzzahlen haben, auf lufttrockene Ware berechnet, zu gelten für Mineralbestandteile (Asche) 8,0%, für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 2,0%.

8. Majoran.

Die Festsetzung der oberen Grenzzahlen für den Aschengehalt dürfte in den am Schlusse dieses Abschnittes stehenden Leitsätzen zu erfolgen haben. In den Vereinbarungen heißt es:

		Asche in % der lufttrockenen Ware	In Salzsäure unlöslicher Teil
Majoran		14,0%	3,5—4%
I. geschnitten und getrocknet	a) deutscher	10,5 "	2,0%
	b) französischer	13,0 "	2,5 "
II. Blättermajoran	a) deutscher	15,0 "	2,8 "
	b) französischer	17,0 "	3,8 ".

Worauf beziehen sich wohl die für Majoran kurzweg angegebenen Grenzzahlen, wenn nachträglich so genau spezialisiert ist? Daß ein Unterschied zwischen getrocknetem zerschnittenem Majoran und zwischen Blättermajoran gemacht wird, hat nach unseren Erfahrungen seine vollkommene Berechtigung; ganz ungerechtfertigt und unrecht finde ich es, daß man bei diesen beiden Gruppen wieder zwischen deutschem und französischem Majoran unterscheidet, daß man vor allem bei dem letzteren einen höheren Gehalt an Mineralbestandteilen und besonders an Sand zuläßt und daß man also an unsere einheimische Ware strengere Anforderungen stellt. Ich halte es für richtiger, daß dieser Unterschied und auch die allgemein angegebenen Grenzzahlen für Majoran in Wegfall kommen und bitte Sie, die vorgeschlagenen nachfolgenden Grenzzahlen für die Neubearbeitung empfehlen zu wollen.

Unsere Leitsätze lauten daher:

Majoran besteht aus dem getrockneten blühenden Kraute der im Orient und im südlichen Europa einheimischen, bei uns angebauten einjährigen Labiate Origanum Majorana L.

Das Gewürz kommt als zerschnittene, aus allen oberirdischen Teilen der Pflanze, also aus Blättern und Stengelteilen, oder lediglich aus Blüten und Blättern (abgerebelte Ware) bestehende Ware, seltener als Pulver oder als ganze Pflanze in den Handel.

Marktfähiger Majoran muß einen kräftigen aromatischen Geruch zeigen.

Als höchste Grenzzahlen für den Gehalt an Mineralbestandteilen (Asche) haben, auf lufttrockne Ware berechnet, zu gelten für:

	Asche	In 10%-iger Salzsäure unlösliche Asche
1. Geschnittenen Majoran	12 %	2,5 %
2. Gerebelten oder Blatt-Majoran	16 „	3,5 „

9. Muskatblüte (Macis).

In den „Vereinbarungen“ ist nicht deutlich zum Ausdruck gebracht, daß die wilde Macis, die Bombaymacis, auch zu den Verfälschungen der Bandamacis zu zählen ist; dies wird durch die Erklärung, was unter Macis zu verstehen ist, geändert; gleichwohl muß auch bei den Verfälschungen nochmals die wilde Macis (Bombaymacis) genannt werden; weiter sind außer den schon erwähnten Verfälschungsmitteln noch zu nennen: Palmkernmehl, Mohnkuchen, ein Zusatz von Zucker (Rohrzucker, Milchzucker).

Kollege Beythien regte an, daß die Vorproben zum Nachweise der wilden Macis, ebenso auch die von Soltsien empfohlene Bestimmung des Petrolätherextraktes aufgenommen werden möchten; auch die übrigen chemischen Methoden zum Nachweise der wilden Macis dürften zu berücksichtigen sein, wenn auch ich persönlich der Ansicht bin, daß die Prüfung mit dem Mikroskope die einfachste und sicherste ist.

Der Nachweis eines Zuckerzusatzes zur Macis kann nach einem der von mir seinerzeit angegebenen Verfahren erfolgen, entweder durch Abscheiden mit Chloroform im Sedimentierglase oder durch Behandeln mit kaltem Wasser, wobei ein längeres Stehenlassen mit diesem zu vermeiden ist; die noch weiter entsprechend behandelte Lösung wird polarisiert. Ich habe mit Rücksicht auf die Mitteilungen von W. Ludwig und H. Haupt neuerdings wiederholt mehrere reine Macis in dieser Weise geprüft: die wässerige Lösung zeigte keine Spur Rechtsdrehung.

Was unter Macis zu verstehen ist, ist in den folgenden Leitsätzen angegeben:

Muskatblüte, Macis, ist der Samenmantel der echten Muskatnuß, abstammend von Myristica fragrans Houttuyn, Familie der Myristicaceen.

Marktfähige Macis sowie das Pulver derselben muß aus dem seines ätherischen Öles nicht beraubten Samenmantel der echten Muskatnuß bestehen und muß einen kräftigen gewürzhaften Geruch und einen scharf bitteren Geschmack besitzen; als Zeichen besonderer Güte gilt eine möglichst hellgelbe Farbe der Macis.

Der Gehalt an ätherischem Öl muß mindestens 4,5 % betragen.

Als höchste Grenzzahlen an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrockenen Ware haben zu gelten 3 % und für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5 %.

10. Muskatnuß.

Dieser Abschnitt der Vereinbarungen wäre eingehender zu bearbeiten und dann wäre auch der mikroskopischen Untersuchung zu gedenken, da die Kenntnis der

Struktur der Muskatnüsse zum Nachweise von gemahlenen Nüssen in der Macis notwendig ist.

Der Satz in den „Vereinbarungen": „Gepulverte Muskatnüsse sollten im Handel nicht gestattet sein, da dieselben überhaupt nur aus minderwertiger, verdorbener Ware hergestellt werden können" dürfte, da er in seinem Nachsatze nicht vollkommen zutreffend ist, zu streichen sein.

Folgende Anforderungen sind zu stellen:

> Muskatnüsse sind die nach geeignetem Trocknen und Entfernen (Zerschlagen) der harten Samenschale gekalkten Samenkerne des Muskatnußbaumes und zwar von Myristica fragrans Houttuyn, Familie der Myristicaceen.
>
> Marktfähige Muskatnüsse müssen einen aromatischen Geruch und Geschmack zeigen und dürfen nicht von Würmern etc. angefressen sein.
>
> Als höchste Grenzzahlen für den Gehalt an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrockenen Ware haben zu gelten 3,5 % und für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5 %.

11. Paprika.

Die häufiger vorkommende Verfälschung des Paprikas durch Beimischung extrahierter und aufgefärbter Ware ist zu berücksichtigen. Nach Beythien's Untersuchungen enthielt Paprika mindestens 26,55 % alkoholisches Extrakt; deswegen wurde auch für einen marktfähigen Paprika verlangt, daß das alkoholische Extrakt nicht unter 25 % betragen darf.

Was wir unter Paprika zu verstehen und welche Anforderungen wir an dieses Gewürz zu stellen haben, sagen uns die folgenden Leitsätze:

> Unter Paprika oder spanischem Pfeffer versteht man die getrockneten reifen, beerenartigen Früchte mehrerer Capsicum-Arten, besonders von Capsicum annuum, C. longum, Familie der Solanaceen.
>
> Als Cayennepfeffer kommen in gepulvertem Zustande die Früchte der kleinfrüchtigen Capsicum-Arten von Capsicum frutescens L. C., fastigiatum L. u. a. in den Handel.
>
> Marktfähiger Paprika, ganzer wie gemahlener, muß einen lange andauernden, brennenden Geschmack zeigen und darf keine ganz oder teilweise extrahierten, sowie künstlich aufgefärbten Früchte beigemischt enthalten. Wurmstichige und mißfarbig gewordene Früchte sind nicht zulässig.
>
> Das alkoholische Extrakt betrage nicht unter 25 %.
>
> Als höchste Grenzzahlen, auf lufttrockene Ware berechnet, haben zu gelten für die Mineralbestandteile (Asche) 6,5 %, für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 1,0 %.

12. Pfeffer. (Schwarzer und weißer Pfeffer.)

Bei den Verfälschungsmitteln des Pfeffers sind noch zu erwähnen:

1. Beim ganzen Pfeffer die Beimengung von Pfefferköpfen, von mehr als 15 % tauben Körnern, das Kalken und Tonen des weißen Pfeffers — besonders die stark gekalkten und getonten, mit noch etwa 20 % schwarzer Körner versehenen Penangpfeffer sind hier als Verfälschung des weißen Pfeffers zu nennen —, das Färben des schwarzen Pfeffers, die Beimischung von künstlichen aus Ton, Mehlteig und dergl. geformten Pfefferkörnern.

2. Beim gemahlenen Pfeffer die Beimengungen der bei der Weißpfefferfabrikation abgerollten Pfefferschalen, die neuerdings auch noch gebleicht und dann

erst verwendet werden sollen, sowie jede Behandlung (z. B. beim Mahlprozeß), bei der der Schalengehalt übermäßig erhöht wird, das Zusetzen der Abfall- und Absiebprodukte von Pfeffer (Pfefferköpfe, Pfefferspindeln, Pfefferstaub), das Mitvermahlen von mehr als 15% tauben Körnern, Spindeln und dergl., der Zusatz von Mohnkuchen, von weißem Senf, von Mandelschalen, von extrahiertem Anis, von Holz und Baumrinden, von Kakaoschalen und von noch anderen wertlosen Beimischungen; zu gedenken ist der Beimischung mineralischer Stoffe, welche Fälschung jedoch in letzter Zeit seltener beobachtet worden ist.

Zu den Ihnen gedruckt vorliegenden Anforderungen an Pfeffer muß ich noch Weniges ergänzend beifügen.

Außer den für die Asche und für den in 10%-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche festgesetzten Grenzzahlen wurden solche für die Rohfaser und für die Busse'sche Bleizahl aufgeführt. Wir alle wissen, daß der Schalenzusatz zu Pfeffer, welcher auf verschiedene Weise erfolgt, in letzter Zeit sehr überhand genommen hat und daß als gemahlene schwarze Pfeffer ganz geringwertige Erzeugnisse auf den Markt kommen. Ich kann mich heute ja kurz fassen, da ich erst in einem der letzten Hefte unserer Zeitschrift über diesen Gegenstand ausführlich berichtet habe. Kurz zusammengefaßt ist das Ergebnis meiner zahlreichen Untersuchungen das, daß das beste, sicherste, einfachste und infolgedessen auch für die Praxis brauchbarste Verfahren zum Nachweise eines übermäßigen Schalenzusatzes zum Pfeffer die Bestimmung der Rohfaser ist. Die höchste Grenze wurde auf 17,5% Rohfaser festgesetzt; die angegebene Grenze für die Busse'sche Bleizahl hat A. Beythien empfohlen; diese Methode erfordert allerdings mehr Zeit und muß vor allem peinlichst genau vorgenommen werden, um größere Fehler auszuschließen.

Was die höchste Grenze für die Mineralbestandteile im schwarzen wie im weißen Pfeffer anbelangt, so wurde, und zwar selbst von seiten eines Gewürzmüllers, gewünscht, es möchte die Zahl wieder auf die frühere Grenze von 6,5% herabgesetzt werden, weil dadurch dem Unfug des Schalenzusatzes gesteuert werden könnte. Vom Kollegen Härtel ist beantragt worden, die Grenze des Aschengehaltes vom weißen Pfeffer auf 3,5% herabzusetzen, während von anderer Seite für weißen Pfeffer eine Erhöhung der Grenzzahl auf 4,5% beantragt wurde; eine solche Erhöhung ist nach allgemeiner Ansicht durchaus ungerechtfertigt.

Nach meiner Ansicht, die auch vom Ausschusse unserer Vereinigung vollkommen geteilt wird, ist es das zweckmäßigste, wenn wir unsere alten Grenzzahlen beibehalten. Die Bestimmung der Asche allein gibt uns nämlich keineswegs die Mittel an die Hand, um auf einen übermäßigen Schalenzusatz schließen oder den Unfug dieser Fälschung abstellen zu können. Dies beweist uns schon die Tatsache, daß reine Pfefferschalen einen Aschengehalt unter 7% haben können und daß auch in der Tat, wie schon Kollege Lührig und andere erwähnten und was ich durch meine neuerdings vorgenommenen Untersuchungen bestätigt fand, Pfeffersorten mit 6,5% Asche mit etwa 50% Schalen verfälscht waren.

Wenn ich die Bestimmung der Rohfaser zur Erkennung eines übermäßigen Schalenzusatzes als vollkommen genügend erachte und noch beifügen kann, daß auch der angegebene höchste Wert dem Produzenten und dem Gewürzmüller, aber auch dem Schutze des reellen Handels genügend Rechnung trägt, so möchte ich doch auch die weiteren für diesen Nachweis empfohlenen Methoden und die mit diesen gewonnenen Werte noch angeführt wissen.

Diese Werte vermochte ich in der Ihnen vorliegenden Übersicht aber nicht als eigentliche Grenzzahlen zu empfehlen, da hier meiner Ansicht nach ebenfalls noch größere Versuchsreihen angestellt werden müssen. Die Ergebnisse der Stärke-Bestimmungen schwanken im allgemeinen noch ziemlich und gehen hier auch die Forderungen anderer Vereinbarungen auseinander.

Kollege Härtel hat Versuchsreihen angestellt und empfiehlt diese Methode für die Beurteilung bei der Frage des Schalenzusatzes; ein marktfähiger Pfeffer soll nach den Ergebnissen seiner Untersuchungen nicht unter 30% Stärke, auf Glykose berechnet, enthalten. Wir würden gewiß Herrn Kollegen Härtel dankbar sein, wenn er seine inzwischen wohl noch vermehrten Erfahrungen und die gewonnenen Zahlenwerte veröffentlichen würde.

Kollege Hebebrand hat die Fixierung von 2 Handelssorten befürwortet, deren Grenzzahlen genau festzulegen wären; von der Fixierung verschiedener Sorten mit verschiedenen Grenzzahlen glaubt auch der Ausschuß unserer Vereinigung abraten zu sollen, schon aus dem Grunde, weil wir den Nachweis der Verschiedenheit dieser Handelswaren nicht zu erbringen imstande sind. Einverstanden bin ich dagegen ganz mit A. Hebebrand — und sein guter Rat ist wohl befolgt worden — wenn er wünschte, von der Aufnahme von Grenzzahlen auf Grund der Ergebnisse von Untersuchungsmethoden, die noch nicht als einwandfrei zu erachten sind, abzusehen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch warnen, Grenzzahlen für den Gehalt bei ätherischem Öl in den Gewürzen, in denen dieser Gehalt so großen Schwankungen unterworfen ist, wie z. B. bei Anis, Fenchel, Kümmel, festzusetzen; hier hilft uns die praktische Erfahrung und die makroskopische Besichtigung, bezw. die mikroskopische Prüfung eines Querschnittes durch die Früchte.

Die Vorschriften für die Bestimmungen zu der Rohfaser, der Bleizahl, der Stärke, des Piperins sind genau anzugeben.

Die Aufnahme der Bestimmung der in „Zucker überführbaren Stoffe" erscheint mir für die Folge überflüssig, zumal da dieser Bestimmung ein größerer Wert als der Bestimmung der Stärke nicht zukommen dürfte.

Dagegen ist auch bei dem Pfeffer und bei den angegebenen Fälschungsmitteln eine eingehendere Schilderung des anatomischen Baues derselben zu wünschen und weiter wäre auch der im deutschen Handel vorkommenden Handelssorten etwas eingehender Weise zu gedenken. Die folgenden Leitsätze geben wohl in eingehender und in unzweideutiger Weise an, was wir unter ganzem und gemahlenem schwarzem, wie weißem Pfeffer zu verstehen haben und welche Anforderungen an diese Gewürze gestellt werden müssen:

> Schwarzer Pfeffer ist die getrocknete unreife Steinfrucht von Piper nigrum L., Familie der Piperaceen.
>
> Weißer Pfeffer ist die getrocknete reife, von dem äußeren Teil der Fruchtschale befreite Steinfrucht von Piper nigrum.
>
> Marktfähiger schwarzer Pfeffer im ganzen Zustande ist die Handelsware, die aus möglichst vollwertigen, Schale und Perisperm enthaltenden, ungefärbten Körnern besteht. Der Höchstgehalt an tauben Körnern, Fruchtspindeln und Stielen darf nicht mehr als 15% betragen.
>
> Marktfähiger weißer Pfeffer im ganzen Zustande ist die Handelsware, die aus vollwertigen reifen oder aus geschälten unreifen Körnern besteht. Tonen oder Kalken des Pfeffers ist als Fälschung anzusehen.
>
> Marktfähiger schwarzer Pfeffer im gemahlenen Zustande muß ausschließlich aus den Früchten des schwarzen Pfeffers hergestellt sein, er muß den kräftigen charakteristischen Geruch und Geschmack zeigen; bei der makroskopischen Prüfung muß das reichliche Vorhandensein von Perispermstücken in die Augen fallen; Pfefferschalen, Pfefferspindeln, sog. Pfefferköpfe, das Abgesiebte vom ganzen Pfeffer und Pfefferstaub dürfen beim Vermahlen oder dem Mahlprodukt nicht zugesetzt werden; ebenso ist das Vermahlen von Pfeffer mit mehr als 15% tauben Körnern, Spindeln und dergl. als eine Fälschung zu bezeichnen.

Marktfähiger weißer Pfeffer im gemahlenen Zustande muß ausschließlich aus den reifen oder aus geschälten schwarzen Pfefferkörnern hergestellt sein; er muß ebenfalls den kräftigen Geruch und Geschmack zeigen; bei der makroskopischen Prüfung dürfen Schalenteile in auffallender Menge nicht zu erkennen sein; extrahierter Pfeffer darf beim Vermahlen oder dem Mahlprodukt nicht zugesetzt werden.

Als höchste Grenzzahlen haben, auf lufttrockene Ware berechnet, zu gelten für:

	Schwarzer Pfeffer	Weißer Pfeffer
Mineralbestandteile (Asche)	7,0 %	4,0 %
In 10 %-iger Salzsäure unlöslicher Teil der Asche .	2,0 „	1,0 „
Rohfaser	nicht über 17,5 %	nicht über 7,0 %
Bleizahl nach Busse in wasserfreiem Pfefferpulver	nicht über 0,08 g Blei in 1 g	nicht über 0,03 g Blei in 1 g

Den folgenden Zahlenwerten kommt der Wert als Grenzzahlen noch nicht zu; sie können aber bei der Beurteilung als wertvoll mit zu Rate gezogen werden:

	Schwarzer Pfeffer	Weißer Pfeffer
Stärke, bestimmt nach dem Diastaseverfahren	30 – 38 %	45—60 %
Piperin	4,0—7,5 %	5,5—9,0 %
Nichtflüchtiger Ätherextrakt: im ganzen	nicht unter 6,0 %	nicht unter 6,0 %
Nichtflüchtiger Ätherextrakt: Stickstoff in 100 Teilen desselben	nicht unter 3,25 „	nicht unter 3,5 „
Furfurolhydrazon, auf 5 g bei 100° getrockneten Pfeffer berechnet	0,20—0,23 g	0,046—0,052 g

13. Piment (Nelkenpfeffer).

Unter den Verfälschungen sind auch der Zusatz von Kakaoschalen, dann die Färbungen des ganzes Pimentes und die Behandlung desselben mit Harzlösungen aufzuführen. Die Beschaffenheit und die Eigenschaften der minderwertigen Sorten, des mexikanischen, brasilianischen und des Kronpimentes müssen erwähnt werden.

Ein nicht zu vermeidender Gehalt an Pimentstielen wurde bis zu 2 % erlaubt.

Der früher mit 1 % angegebene Gehalt an ätherischem Öl ist zu niedrig bemessen; Piment enthält etwa 2—3 %. Herr Kollege Beythien hat darauf aufmerksam gemacht, daß es nicht selten vorkommt, daß Pimentstiele und Nelkenstiele verwechselt werden; ich möchte empfehlen, die von mir angegebene Übersicht über den verschiedenen anatomischen Bau der Piment- und der Nelkenstiele bei diesem Kapitel mit aufzunehmen.

Für Piment schlagen wir folgende Leitsätze vor:

Piment ist die getrocknete, nicht völlig reife Frucht (Beere) von Pimenta officinalis Berg, Familie der Myrtaceen.

Marktfähiger ganzer oder gemahlener Piment muß den bekannten gewürzhaften Geruch und Geschmack zeigen; der Gehalt an Pimentstielen darf 2 % und der Gehalt an überreifen schwarzen weichen Früchten 5 % nicht übersteigen. Piment darf nicht extrahiert sein.

Als höchste Grenzwerte, auf lufttrockene Ware berechnet, haben zu gelten für Mineralbestandteile (Asche) 6,0 % und für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5 %.

Der Gehalt an ätherischem Öle betrage nicht unter 2,0 %.

Das Färben des Pimentes ist als Fälschung zu erachten; die Verwendung des spanischen oder mexikanischen Pimentes, des brasilianischen und des kleinen mexikanischen oder Kron-Pimentes ist unstatthaft.

14. Safran.

Unter den Fälschungen des Safrans sind noch zu nennen der Zusatz von des Farbstoffes ganz oder teilweise beraubten, auch von mit künstlichen Farbstoffen wieder aufgefärbten Narben, die Beimischung von Griffeln und Griffelteilen oder von gefärbten Griffeln in größerer Menge als 10% und die Verwendung der neuerdings bekannt gewordenen Beschwerungsmittel. Die in den „Vereinbarungen" angegebene Bezeichnung „Feminell" ist, um Verwechselungen ein für allemal auszuschließen, zu vermeiden, da von den Drogisten auch die Ringelblumen als Feminell bezeichnet werden. Man spricht deshalb am besten von Griffeln und Griffelteilen einerseits und von Kalendula-Blüten andererseits.

Einen besonderen Gang zum Nachweise fremder Farbstoffe zu geben, erscheint untunlich und auch bei der großen Menge der zur Verfügung stehenden Farbstoffe unmöglich; dieser Nachweis muß dem Analytiker überlassen bleiben. Es ist nur auf die charakteristischen Eigenschaften des Safranfarbstoffes aufmerksam zu machen und auch die kapillar-analytische Untersuchung zu erwähnen.

Zum Nachweise der Verwendung von extrahierter Ware sind die in das Deutsche Arzneibuch aufgenommene Probe und die von Dowzard angegebene kolorimetrische Methode, die auch A. Beythien als brauchbar empfiehlt, zu nennen. Weitere Versuche und Arbeiten über die Ermittelung einer einwandfreien Bestimmungsmethode des Safranfarbstoffes vielleicht unter Berücksichtigung der von A. Hilger und G. Kunze angegebenen Methode der Bestimmung des abgeschiedenen Crocetins würden eine dankenswerte und auch dankbare Aufgabe darstellen. Für den in dem naturellen Safran noch zulässigen Gehalt an Griffeln und Griffelteilen mußte eine Grenze festgesetzt werden, da in den letzten Jahren Safrane beobachtet werden konnten, die bald mehr Griffel wie Narben enthielten; es werden eben die bei der Herstellung des elegierten Safrans ausgelesenen Griffel dem naturellen Safran beigemischt. Der zugelassene Gehalt an Griffeln und Griffelteilen mit 10% ist reichlich bemessen. Kollege Schlegel teilte mir mit, daß er kürzlich Gelegenheit gehabt hat, zu erfahren, daß natureller Safran je nach seinem Griffelgehalt in verschiedenen Qualitäten gehandelt wird. Bei einem so teuren Gewürze, wie Safran, schien es auch geboten, eine höchste Grenze für den noch zulässigen Wassergehalt festzusetzen.

Die Bestimmung der Griffel erfolgt durch Auslesen und Wägen. Beim gemahlenen Safran sind die Prüfungen auf Farbstoffgehalt, die Bestimmung der Farbenintensität zu Rate zu ziehen; die Griffel enthalten in den Zellen nicht den roten Farbstoff, was bei der mikroskopischen Untersuchung des Safrans in Öl zu verwerten ist.

Zur quantitativen Bestimmung von Sandelholz ist nach Beythien die Rohfaserbestimmung geeignet, die nach vorherigem Auswaschen des Crocins mit siedendem Wasser vorzunehmen ist. Safran enthält 5%, Sandelholz etwa 62% Rohfaser.

Für Safran schlagen wir folgende Leitsätze vor:

Safran sind die getrockneten Narben der im Herbste blühenden kultivierten Form von Crocus sativus L., Familie der Iridaceen.

Marktfähiger Safran, sowohl ganzer wie gemahlener, muß aus den ihres Farbstoffes und ihres ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubten Narben von Crocus sativus L. bestehen; der Geruch muß stark aromatisch, der Geschmack bitter und gewürzhaft sein.

Der Gehalt des sogenannten naturellen Safrans an Griffeln und Griffelteilen darf nicht mehr als 10% betragen.

Sogenannter elegierter Safran muß vollkommen frei sein von Griffeln und Griffelenden.

Als höchste Grenzzahlen des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrockenen Ware haben zu gelten 8 % und für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5 %. Die Asche darf keine anormalen Bestandteile enthalten.

Der Wassergehalt (im Wassertrockenschrank bestimmt) betrage nicht mehr als 15 %.

15. Senfsamen (Senfmehl).

Dieser Abschnitt wäre sachgemäßer zu bearbeiten; die einzelnen zur Senfbereitung dienenden Samen sind zu beschreiben; der in den verschiedenen Samen vorhandenen, den Geschmack und den Geruch im Speisesenf bildenden Stoffe und ihrer Umwandlung bei der Zubereitung ist zu gedenken.

Bei der Erkennung der Verfälschungen ist zu erwähnen, daß der Zusatz von Rapskuchen mikroskopisch nicht zu erbringen ist, daß ein nicht zu geringer Zusatz aber durch die chemische Prüfung, durch die Bestimmung des Senföles bezw. durch die Bestimmung der Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Rapskuchen enthalten nach E. Haselhoff's Untersuchungen nur 0,18—0,36 % Senföl; schwarzer Senf enthält etwa 1 % Senföl. Zur Bestimmung des Senföles erweist sich mit Berücksichtigung der Arbeiten von E. Haselhoff, der die verschiedenen angegebenen Verfahren prüfte, die ursprünglich von V. Dirks angegebene Methode in der jetzt gebräuchlichen Abänderung von A. Schlicht als die zweckmäßigste. Es ist deshalb die Bestimmung nach dieser genau zu beschreibenden Methode vorzunehmen.

Zu gedenken wäre, wenn auch kurz, des Speisesenfes. Zusätze von Teerfarbstoffen zu diesen sind als Fälschungen anzusehen, ebenso Zusätze von Weizenmehl, Maismehl und dergl., wenn diese Zusätze nicht deutlich deklariert sind.

Aus diesen Gründen wurden für Senfmehl und Senf folgende Leitsätze aufgestellt:

Senfmehl, das zur Bereitung des Tafelsenfs (Speisesenf, Mostrich) benutzt wird, wird aus den Samen mehrerer zur Familie der Cruciferen gehörenden Pflanzen hergestellt und zwar kommen hierbei in Betracht die Samen von Brassica nigra Koch (schwarzer oder brauner Senf), die Samen von Sinapis alba L. (weißer oder gelber Senf) und die Samen von Sinapis juncea L. (Sareptasenf, russischer Senf).

Marktfähiges Senfpulver, schwarzes (braunes) wie gelbes darf nicht mehr als 4,5 % Mineralbestandteile (Asche), auf lufttrockene Ware berechnet, enthalten; der in 10 %-iger Salzsäure unlösliche Teil der Asche betrage nicht mehr als 0,5 %.

Zusätze von fremden Farbstoffen zum Senfpulver wie zum Speisesenf, Tafelsenf, Mostrich sind als Fälschung zu erachten, ebenso Zusätze von Mehl, Weizenmehl, Maismehl, Kartoffelmehl, Erbsenmehl und dergl. zu Speisesenf, wenn diese Zusätze nicht deutlich deklariert sind.

16. Vanille.

Dieser Abschnitt muß neu bearbeitet werden; es fehlt in den „Vereinbarungen“ jede Kennzeichnung der normalen Handelsware und jede Mitteilung über die verschiedenen Handelssorten, sowie über den Wert derselben. Bei den Verfälschungen sind die verschiedenen heliotropartig riechenden Vanillesorten, die sogen. Vanillons, ferner minderwertige mit Öl oder mit Perubalsam bestrichene und mit Benzoesäure-Krystallen bestäubte Kapselfrüchte zu nennen. Als Fälschung ist auch das Bestreuen von Vanille mit künstlichem Vanillin anzusehen.

Wenn auch gepulverte Vanille kaum vorzukommen pflegt, so muß gleichwohl die Beschaffenheit derselben unter dem Mikroskope beschrieben werden, da der Nachweis gepulverter Vanille doch hie und da, z. B. in Schokolade, zu erbringen ist.

Der Nachweis der Benzoesäure ist aufzunehmen.

An Vanille sind folgende Forderungen zu stellen:

Vanille ist die nicht völlig ausgereifte, noch geschlossene, schwarzbraune Kapselfrucht von Vanilla planifolia Andrews, Familie der Orchidaceen.

Marktfähige Vanille muß einen aromatischen Geruch und Geschmack zeigen und aus den unversehrten, nicht ausgezogenen in der gegebenen Charakteristik gekennzeichneten Kapselfrüchten der Vanilla planifolia bestehen.

Aufgesprungene, dünne, gelblichbraune, steife Früchte, sowie heliotropartig riechende Früchte sind keine marktfähige Ware.

Der Gehalt an Mineralbestandteilen (Asche) betrage nicht mehr als 5 %.

17. Zimt.

Auch dieser Teil hat eine eingehendere Bearbeitung zu erfahren:

Nach den von uns gestellten bezw. empfohlenen Anforderungen muß der als Bruchzimt in den Verkehr gebrachte Zimt als solcher bezeichnet sein, wenn die für diesen zugestandenen höheren Werte an Asche und an Sand bei der Beurteilung in Anwendung kommen sollen.

Wenn wir im Bruchzimt einen Sandgehalt von 3,5 % zulassen, so ist dieses Zugeständnis noch ein sehr weitgehendes. Ich möchte hier nur an die eingehenden Versuche von G. Rupp erinnern, der in Bruchzimtsorten, die in Originalballen zur Untersuchung vorlagen, als höchste Werte 6,5 % Asche und 3,20 % Sand vorfand; auf Grund dieser Ergebnisse erließ seinerseit das Großherzoglich Badische Ministerium des Innern eine Verfügung, nach welcher für den Bruchzimt, von dem auch G. Rupp voraussetzt, daß er unter dieser Bezeichnung in den Verkehr kommt, die Grenzzahlen 6 % für die Asche und 3,0 % für den Sandgehalt in Betracht kommen. Bemerkt sei noch, daß die Amerikaner in ihren Vereinbarungen nur einen Sandgehalt von 1 % im Zimt zulassen.

Für den Gehalt an ätherischem Öl wurde eine unterste Grenze von 1 % festgesetzt.

Bei den Verfälschungsmitteln sind noch weiter zu nennen der Zimtabfall, der Zimtbruch, Abfälle von der Zubereitung des Ceylonzimts (Chips), Kakaoschalen, Nußschalen, Zigarrenkistenholz, viele der bei Pfeffer genannten Fälschungsmittel, Galgant. Weiter ist noch ein neues Verfälschungsmittel, das bereits in Frankreich eine große Verbreitung gefunden haben soll, die gepulverten Mandelschalen, und die Beschaffenheit dieser behufs Erkennung bei der mikroskopischen Prüfung zu berücksichtigen.

Bei der Prüfung des Zimtpulvers wäre auch das Verhalten desselben gegen konz. Salzsäure nach Molisch zu erwähnen.

Eine Bestimmung des Gehaltes an Zimtaldehyd dürfte sich außer der Bestimmung des ätherischen Öles wohl ab und zu als nötig erweisen. Es ist deshalb eine der beiden empfohlenen Methoden von Duyk[1]) oder von Hanus[2]) aufzunehmen. Beide Methoden sind schon nachgeprüft und als bewährt befunden worden. Die Methode von Duyk beruht auf der Überführung des Zimtaldehydes in das Hydrazon mit salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumacetat, nach Hanus wird der Zimtaldehyd durch Semioxamacid in das Azon übergeführt. Hanus fand im Ceylonzimt im Mittel 1,89 % und im Cassiazimt 2,71 % Zimtaldehyd; es wäre aber doch notwendig, daß der

[1]) Annal. chim. analyt. appl. 1899, 4, 221; Chem.-Ztg. 1899, 23, Rep. 264.

[2]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 825.

Zimtaldehydgehalt in einer noch größeren Anzahl von den verschiedenen Zimtsorten festgestellt würde; im allgemeinen nimmt man an, daß im Zimtöl mindestens 70 % an Zimtaldehyd vorhanden sind.

Folgende Forderungen sind an Zimt zu stellen:

Unter Zimt versteht man die von dem Periderm mehr oder weniger befreite, ihres ätherischen Öles nicht beraubte getrocknete Astrinde verschiedener zu der Familie der Laurineen gehörenden Cinnamomum-Arten, so von C. zeylanicum Breyne, C. Cassia Blume und Cinnamomum Burmanni Blume var. chinense.

Marktfähiger Zimt oder das Pulver desselben muß ausschließlich aus den von ihrem ätherischen Öl nicht befreiten Rinden einer der drei genannten Cinnamomum-Arten bestehen und muß den charakteristischen Zimtgeruch und Zimtgeschmack deutlich erkennen laßen.

Zusätze von Sorten wilder Zimtrinden sowie von sehr schleimreichen und kaum nach Zimt schmeckenden Rinden sind unstatthaft.

Der Gehalt an ätherischem Öl betrage nicht unter 1 %.

Als höchste Grenzzahlen des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrockenen Ware haben zu gelten 5 % und für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 2,0 %.

Aus Zimtbruch hergestelltes Zimtpulver muß deutlich als solches bezeichnet sein. Hierfür haben dann als höchste Grenzzahlen für die Mineralbestandteile zu gelten 7,0 % und für den in 10 %-iger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 3,5 %. Bei jedem nicht als Bruchzimt deutlich deklarierten Zimtpulver haben die für Zimt festgesetzten Grenzzahlen Geltung.

Bei den in einem Schlußkapitel kurz zu besprechenden weniger wichtigen Gewürzen, die meistens unverändert, nicht im gepulverten Zustande, zum Verkaufe kommen, wären nur die Kappern etwas eingehender zu besprechen und hier auch die beobachteten Verfälschungen und deren Erkennung aufzuführen.

M. H.! Ich bin am Schlusse meines Referates, das ich Ihnen im Auftrage unseres Ausschusses zu erstatten hatte, angelangt. Wenn ich Ihre Aufmerksamkeit solange oder zu lange in Anspruch nehmen mußte, so bitte ich dies den Tatsachen zuzuschreiben, daß, wie ich schon eingangs erwähnte, erstens eine Reihe neuerer Verfälschungen und die zu ihrem Nachweise dienenden Methoden zu besprechen waren und daß andererseits hinsichtlich der Beurteilung der Gewürze seit dem Erscheinen der „Vereinbarungen" eben auch vielseitigere Erfahrungen vorliegen, die genau geprüft und berücksichtigt werden mußten.

Es wäre gewiß noch manches zu erwähnen gewesen; Sie werden auch aus meinen Mitteilungen haben ersehen können, daß verschiedene Aufgaben auf dem Gebiete der Untersuchung und der Beurteilung der Gewürze noch zu lösen sind.

Wenn es gelungen sein sollte, wieder einen guten Schritt vorwärts gekommen zu sein, dann wäre dieses Bewußtsein die willkommenste Entschädigung für unsere Arbeit.

Nach der 1/4stündigen Frühstückspause wurde die Diskussion eröffnet.

Diskussion.

Dr. Sendtner kann sich mit dem Ausdruck „marktfähige Ware" nicht befreunden. Das Nahrungsmittelgesetz kenne diesen Ausdruck nicht, sondern nur die Ausdrücke „verdorben"

oder „verfälscht", die sich mit „marktfähig" nicht decken. Er möchte deshalb den Ausdruck „marktfähig" vermieden wissen. Das Gericht frage stets: Ist die Ware verfälscht oder verdorben?

H. Trillich stimmt Sendtner zu und erklärt, der Ausdruck „marktfähig" gehöre nur ins kaufmännische Gebiet und sei lediglich Bewertungssache. Der dafür von anderer Seite vorgeschlagene Ausdruck „technisch rein" treffe aber noch weniger zu und sei für Naturprodukte überhaupt nicht anwendbar.

Der Vorsitzende betont dem Vorredner gegenüber, daß der Kaufmann doch nicht allein zuständig sei, sondern zuerst doch wohl der Nahrungsmittelchemiker.

Dr. Härtel schließt sich den Ausführungen Sendtner's an, da das Gericht nur die Begriffe „verdorben", „nachgemacht" oder „verfälscht" kenne. Anstatt „marktfähig" empfiehlt er „technisch rein" für eine Ware, die nicht zu beanstanden ist.

Dr. Bömer hält den Ausdruck „marktfähig" für brauchbar; er sage nur dem Sachverständigen, ob er beanstanden solle, oder nicht. In das Gutachten gehöre dieser Ausdruck dagegen nicht; in diesem habe der Sachverständige zu erklären, ob und warum die Ware als verfälscht, nachgemacht oder verdorben zu bezeichnen sei.

Dr. Spaeth hält es für schwer, für „marktfähig" einen besseren Ausdruck zu finden.

Dr. Kerp empfiehlt, den Begriff der Marktfähigkeit zu streichen, da hierdurch ein neuer Begriff in die „Vereinbarungen" hineingetragen würde, der an sich völlig entbehrlich sei und weiterhin dazu führen würde, diesen Begriff auch in die anderen Abschnitte einzuführen, was nicht emfehlenswert erscheine.

Dr. Spaeth glaubt, daß vielleicht der Ausdruck „nicht zu beanstandende Handelsware" dafür gesetzt werden könne.

Dr. Süß regt an, anstatt „marktfähige Ware" „Normalware" zu sagen, da nach der Rechtsprechung des Reichsgerichtes bei der Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln von einer Normalware auszugehen sei.

Dr. Beckmann hebt hervor, daß bei der Marktfähigkeit quantitative Andeutungen nicht nötig sind, sodaß Schwierigkeiten entstehen könnten.

Der Vorsitzende fragt, ob der Ausdruck „marktfähig" weiter beibehalten werden soll.

Dr. Beckmann ist der Ansicht, dies der Kommission, bezw. dem Referenten zu überlassen; es werde ein unentschiedener Streit bleiben.

Staatsanwalt Seyfert betont, daß man durch Anwendung des Ausdruckes „marktfähig" den Richter zwingen werde, kaufmännische Sachverständige zuzuziehen, was durchaus nicht wünschenswert erscheine; der Ausdruck „marktfähig" sollte daher vermieden werden.

Dr. W. Fresenius weist darauf hin, daß der Begriff „marktfähig" nichts Neues und bereits früher geschaffen worden sei, als Gegensatz zu „verfälscht" und „nachgemacht", sodaß Schwierigkeiten vor Gericht dann nicht entstehen, wenn man sich bei Beanstandungen nicht auf den Begriff „marktfähig" stützt, sondern sagt: Die Ware ist verfälscht, oder nachgemacht, oder verdorben. Der Begriff „marktfähig" sollte ursprünglich den Ausdruck „rein" ersetzen; er sollte die Anforderungen begrenzen, die man an eine nicht zu beanstandende Ware stellt. Man könne dafür setzen „nicht zu beanstanden."

Dr. Spaeth hält „marktfähig" und „rein" nicht für gleichbedeutend; eine marktfähige Ware sei eine nicht zu beanstandende Handelsware.

Dr. Beckmann bezweifelt, daß hierdurch der Begriff aus der Welt geschafft werde; die Marktfähigkeit werde eine etwaige Beanstandung nicht ausschließen.

Regierungsrat Dr. Kerp fragt an, ob auch bei anderen Gegenständen die Einführung des Begriffes Marktfähigkeit beabsichtigt sei. Wenn dieser Begriff bei Gewürzen eingeführt werde, müsse er es auch bei Fetten, Essig und dergl. Seiner Ansicht nach könne der Ausdruck „marktfähig" völlig wegfallen.

H. Trillich stimmt dem zu und ist für Fallenlassen des Ausdruckes.

Dr. Halenke bittet, daß aus der Mitte der Versammlung der Wunsch ausgesprochen werde, daß die Frage der „Marktfähigkeit" an zuständiger Stelle gründlich geprüft und gewürdigt werden solle.

Regierungsrat Dr. Kerp erklärt dies für nicht notwendig, da der Begriff „Marktfähigkeit" schon in den Beurteilungen allgemein erörtert sei.

Dr. Schwarz beantragt, den Ausdruck „marktfähig" zu streichen; der Sachverständige müsse von Fall zu Fall entscheiden. (Einstimmig angenommen.)

Dr. Buttenberg schlägt vor, bei Ingwer auch kandierte und eingekochte Ware mit zu berücksichtigen.

Dr. von Raumer widerspricht dem und erklärt, kandierter oder eingekochter Ingwer sei kein Gewürz, sondern ein Kompott.

Regierungsrat Kerp empfiehlt bei Kümmel die Worte „ganz oder teilweise" wegfallen zu lassen.

Dr. Spaeth ist für Beibehaltung.

Prof. Rupp vermißt bei **Majoran** die von ihm früher vorgeschlagenen Grenzzahlen, die er zu berücksichtigen bittet. Auch sollte zwischen deutschem und französischem Majoran unterschieden werden.

Dr. Spaeth hält eine solche Unterscheidung für schwer, ja, für unmöglich. Bei gepulverter Ware sei eine Unterscheidung von vornherein unmöglich. Französischer Majoran zeichne sich durch mangelhafte Reinigung aus und enthalte viel Calciumkarbonat.

Dr. von Raumer stimmt dem bei und vermag nicht einzusehen, warum dem französischen Majoran besondere Zugeständnisse zu machen seien, da sonst der deutsche Handel die unreine Behandlungsweise sofort nachmachen und ebenfalls Ware mit höherem Sandgehalt liefern würde.

Dr. Halenke bittet, bei **Macis** von einzelnen Artbenennungen abzusehen und nur echte Macis zu fordern. (Zustimmung).

Dr. Röhrig bittet, bei **Pfeffer** von der Anführung der einzelnen Fälschungsmittel abzusehen. Da dies bei den anderen Gewürzen nicht geschehe, sei es auch bei Pfeffer überflüssig. Die „Vereinbarungen" seien nicht nur für die Nahrungsmittelchemiker, sondern auch für Behörden und Kaufleute bestimmt.

Dr. Beythien widerspricht dem und betont, daß man gerade bei Pfeffer von der Anführung der Fälschungsmittel nicht absehen dürfe.

H. Trillich erklärt den Ausdruck „Pfefferschalen" für unrichtig und behauptet, daß Pfefferschalen in Wirklichkeit nicht existirten. Eine Schälerei, ähnlich wie in der Müllerei, gäbe es in der Gewürzmüllerei nicht. Die sogenannten Pfefferschalen hätten ihren bestimmten Handelswert und würden ihn immer behalten. Bei der Pfeffergewinnung entständen lediglich verschiedene Mahlprodukte. Vom weißen Pfeffer könne nie das gleiche verlangt werden, wie vom schwarzen.

Dr. Spaeth erklärt die jetzige Art der Gewinnung des gemahlenen Pfeffers für bekannt und widerspricht der Behauptung Trillich's, daß Pfefferschalen nicht existierten.

Dr. von Raumer glaubt, daß sich H. Trillich widersprochen habe; es müsse doch Schälereien geben. Die Engländer verwenden den guten Kern und schicken uns die Schalen. Wenn es lediglich verschiedene Mahlprodukte gäbe, dann sollten die Schalen als Viehfutter verwendet werden, gerade wie in der Müllerei die Kleie.

Der Vorsitzende fragt, ob Herr Trillich einen Antrag stellen wolle, was dieser verneint.

Dr. Süß beantragt bei **Piment**, daß bei der Verunreinigung mit Stielen auch die Blätter mit eingeschlossen werden und daß von dieser Verunreinigung als Höchstgehalt nicht 5, sondern 2 % für zulässig erachtet werden solle. (Angenommen.)

Dr. Halenke bittet, bei **Safran** die Grenze des Sandgehaltes ohne Erhöhung der Gesamtasche auf 1 % zu erhöhen. Die salzsäureunlöslichen Bestandteile würden durch Verwendung von Porzellanwalzen erhöht.

Prof. Rupp stimmt dem zu.

Dr. Spaeth erklärt sich mit der Erhöhung des Sandgehaltes auf 1 % einverstanden.

Dr. Sendtner ist für Weglassung des Satzes: Die Asche darf keine anormalen Bestandteile enthalten.

H. Trillich ist für Beibehaltung.

Dr. Beckmann betont, daß der Satz für jedes Gewürz gelte. Bei der Gewürzuntersuchung sollten die physikalischen Verfahren mehr herangezogen werden.

Regierungsrat Dr. Kerp hält es für selbstverständlich, daß die Safranasche keine abnormen Bestandteile enthalten dürfe, und fragt, ob der Satz daher bei Safran besonders nötig sei.

Dr. Spaeth bejaht dies.

Dr. Röttger bittet, in den allgemeinen Teil einen Passus aufzunehmen, wonach bei allen Gewürzen die Asche keine abnormen Bestandteile enthalten dürfe.

Dr. Spaeth betont, daß gerade bei Safran wegen seines hohen Preises eine Ausnahme nötig sei.

Dr. von Raumer stimmt bei.

Dr. Beckurts bittet, den Satz aufzunehmen: Die Asche ist auf anormale Bestandteile zu untersuchen.

Dr. Forster bittet, dafür zu setzen: In der Asche ist auf anormale Bestandteile zu achten.

Dr. W. Fresenius beantragt, an Stelle des in Rede stehenden Satzes zu setzen: Bei Safran ist eine Untersuchung der Asche auf abnorme Bestandteile von besonderer Wichtigkeit. (Angenommen.)

Dr. von Raumer fragt, wie die Färbung des Senfes mit Kurkuma zu beurteilen sei, da Kurkuma unter Umständen selbst als Gewürz erklärt werde.

Dr. Süß erklärt die Färbung mit Kurkuma unter allen Umständen für eine Fälschung.

H. Trillich ist der Ansicht, daß unschädliche Farbstoffe gestattet sein sollten. (Widerspruch.)

Dr. Bömer beantragt, zu sagen: Zusätze von fremden Farbstoffen und Färbemitteln (Kurkuma u. s. w.) . . . . sind als Fälschungen zu bezeichnen. (Angenommen.)

H. Trillich fragt, wie der vom fetten Öl befreite Senf zu beurteilen sei.

Der Vorsitzende erklärt, daß dies kein Naturprodukt mehr sei.

Dr. Forster macht darauf aufmerksam, daß früher das Wort „verbieten" vermieden worden sei.

Der Vorsitzende glaubt, daß kein Anlaß zu einer Änderung vorliege.

Dr. Röttger bittet, bei Zimt den Zimtbruch fallen zu lassen.

G. Rupp glaubt, daß dies nicht angängig sei. Zimtbruch sei eine Handelsware und die Grenzzahlen dafür seien beizubehalten.

Dr. Spaeth stimmt Dr. Röttger zu. (Antrag wird abgelehnt.)

Es folgt darauf der Demonstrationsvortrag:

Über quantitative Bestimmungen in Nahrungsmitteln mittels des elektrischen Leitvermögens.

Von

G. Rupp-Karlsruhe.

Über die Anwendung des elektrischen Leitvermögens zu quantitativen Bestimmungen hat schon E. Reichert im Jahre 1889[1]) Mitteilungen gemacht; er hat unter Berücksichtigung der von F. Kohlrausch aufgestellten Grundsätze: „Die Aufgabe elektrische Widerstände in Flüssigkeiten zu bestimmen, trifft nicht allein den Physiker: das elektrische Leitvermögen einer Substanz gehört zu deren fundamentalen Eigenschaften und es ist wünschenswert, daß ähnlich wie das spezifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die spezifische Wärme, so auch die elektrische Leitfähigkeit eines Körpers eine leicht meßbare Größe werde, umsomehr, als gerade die Bestimmung des elektrischen Widerstandes zu den geringsten Fehlerquellen führt", eine Reihe von rheometrischen Versuchen in Trinkwässern, in Salz- und Zuckerlösungen (Melasse) angestellt, um deren prozentische Zusammensetzung festzustellen.

Obwohl schon seit längerer Zeit die von Kohlrausch angegebenen und von Reichert angewandten Methoden zur Bestimmung des festen Rückstandes im Trink- und Gebrauchswasser bekannt sind, scheint sich die Methode doch bisher noch wenig eingebürgert zu haben, denn in der Literatur und in den Handbüchern für Nahrungsmitteluntersuchungen haben sie, außer den Versuchen von Dohrmann[2]), Thörner[3]), Beckmann und Jordis[4]), welche diese über das Leitvermögen der Milch, des Bieres und Weines ausgeführt haben, keine Erwähnung gefunden.

In der letzten Zeit habe ich deshalb eine größere Reihe von Trinkwässern, die mir zur Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit vorlagen, nach der Kohlrausch'schen Methode auf ihr Leitvermögen geprüft und daraus den gleichzeitig durch Abdampfen bestimmten Rückstand der Wässer berechnet. Das Ergebnis der Untersuchung eines Teiles dieser Wässer mit verschiedenem Gehalt an Nitraten und Chloriden, den ich

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1889, 28, 1.

[2]) Chem. Centrbl. 1891, II, 599.

[3]) Milch-Ztg. 1891, 20, 1178.

[4]) Jordis, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1894 und Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 367.

zur näheren Charakteristik derselben anführen will, ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung der Entnahmestellen		100 000 Teile Wasser enthalten g: Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak	Chlor	Härte	Rückstand chemisch bestimmt	Rückstand rheometrisch bestimmt
Karlsruher Leitungswasser	Brunnen I	0	0	0	2,13	15°	41,0	39,0
	„ II	0	0	0	1,77	„	38,0	37,0
	„ IV	0	0	0	1,42	„	34,0	31,0
	„ V	0,50	0	0	1,77	„	30,0	29,0
	„ VI	0,60	0	0	1,77	„	35,0	32,0
	„ VII	0,80	0	0	1,42	„	34,0	33,0
	Hochreservoir	0,50	0	0	1,42	„	34,0	32,0
Oefingen		3,00	0	0	1,06	9°	23,0	22,0
Feudenheim		1,10	0	0	1,06	18°	45,0	43,5
Auggen		7,00	0	0	2,13	16°	40,0	39,0
Wolfach		13,00	0	0	6,90	11°	65,0	63,0
Bonndorf		0	0	0	0.53	0,5°	5.0	4,8
Thann		0	0	0	1,40	2,5°	8,0	7,6
Nöttingen		18,00	0	0	7,30	24°	90,0	88,0
Sandhausen		34,00	0	0	12,70	22°	110,0	108,0
Aasen, Bläsisquelle		2,10	0	0	1,77	45°	115,0	112,0
Großrinderfeld		0,30	viel	viel	1,06	17°	43,0	41,0

Diese Zahlen dürften zur Genüge dartun, daß die Methode volles Vertrauen verdient und mindestens zur fortlaufenden Kontrolle bei der Trink- und Gebrauchswasseruntersuchung wegen ihrer außerordentlichen Bequemlichkeit allgemeine Verwendung finden sollte.

Außer diesen rheometrischen Wasseruntersuchungen habe ich eine Reihe von Bestimmungen des elektrischen Widerstandes in verschiedenen Nahrungsmitteln, so in Stallproben von Milch, in gewässerter und entrahmter Milch, in Wein und Bier angestellt und bin dabei zu den gleichen Ergebnissen gekommen wie Thörner und Beckmann. Man erhält dabei Faktoren, mittels derer man normale Milch von gewässerter unterscheiden kann, ein Zusatz von Wasser vermindert das Leitvermögen der Milch. Insbesondere lassen sich dadurch auch in kürzester Zeit Zusätze von Konservierungsmitteln, wie Salicylsäure, Calciumbisulfit und namentlich auch das in heißen Sommermonaten zur Verhinderung der Gerinnung der Milch bei Milchhändlern beliebte Natriumbikarbonat ermitteln.

Weine mit geringem Extraktgehalt und häufig auch dementsprechend niedrigen Gehalt an Mineralbestandteilen lassen sich von normalen Weinen unterscheiden.

Bei der Untersuchung von Honig unterscheiden sich die aschenärmeren Blütenhonige von den im allgemeinen an Mineralbestandteilen reicheren Koniferenhonigen, sowie mit Stärkezucker gefälschter Honig von reinem Bienenhonig durch ihr geringeres Leitvermögen, sodaß sich die Bestimmung des elektrischen Widerstandes als eine Art Vorprüfung vorzüglich eignet.

Zur Kontrolle von Normalflüssigkeiten, sowie aller Lösungen von bestimmtem Prozentgehalt an Elektrolyten ist die rheometrische Prüfung sehr geeignet.

Leider stand mir nicht genügende Zeit zur Verfügung, um rechtzeitig alle meine Beobachtungen tabellarisch zusammenfassen und Ihnen das Ergebnis meiner Versuche heute vor Augen führen zu können. Ich gedenke es aber nachzuholen und möchte mit meinen kürzeren Mitteilungen den Kollegen Anregung geben, auch einmal an die Bestimmung des elektrischen Widerstandes bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln heranzutreten. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß dabei Ergebnisse gewonnen werden können, die neben den bisher bewährten chemischen Methoden gute Anhaltspunkte zur Beurteilung der Reinheit unserer Nahrungsmittel liefern.

Das Verfahren von Kohlrausch zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes ist seinem Wesen nach in den Werken von Kohlrausch und Holborn beschrieben.

Es möge gestattet sein, die Theorie und die praktische Ausführung hier kurz anzuführen:

I. Bestimmung eines Leitungswiderstandes mittels der Brückenmethode von Wheatstone. Es sei zwischen A und D der Leiter geschaltet, dessen Widerstand w verglichen werden soll mit dem bekannten Widerstand r eines zwischen D und B geschalteten Widerstandsatzes (Rheostaten) und zwischen A und B ein Draht ausgespannt, auf dem ein Kontakt C verschoben werden kann. P_1 sei die Stromquelle (z. B. Element), P_2 der Stromzeiger (Galvanoskop). In der „Brücke", die P_2 enthält, fließt kein Strom, wenn $w : r = a : b$, also $w = \frac{a}{b}$; a und b sind die Widerstände der beiden Teile des ausgespannten Meßdrahtes oder auch die diesen Widerständen proportionalen Längen dieser Teile. Zur Messung von w hat man also den Kontakt c so lange zu verschieben, bis man eine Stellung findet, bei der der Strom in der Brücke verschwindet. Ist der Leiter (w) ein Elektrolyt, so muß man, um den Einfluß der Polarisation zu vermeiden, Wechselströme anwenden.

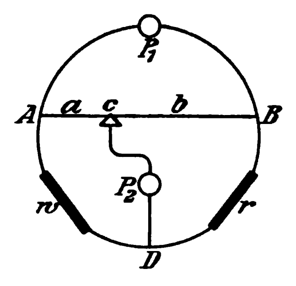


Fig. 1.

Als Stromquelle dient ein Induktionsapparat, als Stromzeiger ein Telephon; der Kontakt wird verschoben, bis das Telephon schweigt bezw. das Tönen beiderseits von der Einstellung gleichmäßig anschwillt.

Bei geringer Übung und in einigermaßen ruhigem Raum läßt sich die richtige Einstellung sehr rasch und scharf finden. Sehr bequem ist eine Einteilung unter dem Meßdraht, die gleich die Verhältnisse $a : b$ angibt.

II. Der Widerstand irgend eines Leiters ist abhängig von der Substanz und von der Form, also bei einer elektrolytisch leitenden Lösung einerseits von der aufgelösten Substanz, ihrer Konzentration in der Lösung, auch von der Temperatur, andererseits von der Widerstandskapazität d. h. von der Form des Gefäßes, worin die Messung des Widerstandes vorgenommen wird, und von der Größe und Stellung der Elektroden in dem Gefäß.

Ist K das dem Elektrolyt bei der betreffenden Konzentration und Temperatur zukommende spezifische Leitungsvermögen, C die Widerstandskapazität des Gefäßes,

so ist der in dem Gefäß ermittelte Widerstand $w = \frac{1}{K} \cdot C$. Um also das spezifische Leitvermögen K zu erhalten, muß man den Widerstand des Elektrolyts messen in einem Gefäß von konstanter Kapazität. Wenn dieselbe nicht schon bestimmt ist, ermittelt man sie ein und für allemal für das betreffende Gefäß mit Hilfe einer Normallösung, deren spezifisches Leitvermögen K bereits bekannt ist.

Findet sich deren Widerstand $= w^1$, so ist $C = K^1 w^1$.

Hierzu taugliche Lösungen sind nach Kohlrausch und Holborn folgende:

Maximal leitende Schwefelsäure (30 %)
Gesättigte Chlornatriumlösung (26 %)
Maximal leitende Bittersalzlösung (17,4 %)
Normale Chlorkaliumlösung 74,6 g im Liter
Gesättigte Gipslösung.

III. Bei sehr verdünnten Lösungen ist das spezifische Leitvermögen dem Gehalt an gelöstem Salz nahezu proportional, also bei großer Verdünnung der Quotient von Leitvermögen und Gehalt eine Konstante.

Rechnet man den Gehalt nach Gramm-Äquivalenten im Liter = m, so ist dieser Quotient $= \frac{K}{m}$ das Äquivalentleitungsvermögen. Dasselbe ist nun für die gewöhnlich im Trinkwasser gelösten Salze und bei der gewöhnlich großen Verdünnung fast gleich, im Mittel $\frac{0{,}100}{K}$; also erhält man $m = 10 . K$.

Da weiter das Äquivalentgewicht der in der Regel vorhandenen Chloride, Sulfate und Karbonate der unedlen Metalle selten kleiner als 60 oder größer als 90 ist, so erhält man durch Multiplikation von m mit dem Mittelwert 75 Zahlen, die annähernd den Gehalt des Trinkwassers an gelösten Salzen in Gramm im Liter ergeben oder durch Multiplikation mit $75 \cdot 10 \cdot K$ den in den üblichen Einheiten ausgedrückten Rückstand des betreffenden Wassers.

Wie die Tabelle auf S. 38 zeigt, ist die Übereinstimmung der so gefundenen Zahlen mit dem durch Abdampfen, Trocknen und Wägen bestimmten ganz vorzüglich.

IV. Ausführung: Nach den oben aufgestellten Beziehungen ist der gesuchte Rückstand

$$R = 75 \cdot 10 \cdot K = 75 \cdot 10 \cdot \frac{C}{w}, \text{ da } K = \frac{C}{w}.$$

Wird w mittels „Telephonbrücke“ aus $r \cdot \frac{a}{b}$ ermittelt, so ist schließlich:

$$R = 75 \cdot 10 \cdot \frac{C}{r} \cdot \frac{b}{a}; = \text{Konstanten } \frac{b}{a}.$$

Richtet man w durch geeignete Wahl von C, der Widerstandskapazität und dem ein für allemal eingeschalteten Vergleichswiderstand r so ein, daß die Konstante einen bequemen Wert z. B. 20 erhält und unterlegt man dem Meßdraht eine Einteilung, die für jede Kontaktstellung gleich den Wert des Verhältnisses $\frac{b}{a}$ abzulesen gestattet, so ist R gleich dem 20-fachen der Ablesung, also fast ohne Rechnung zu erhalten.

Diskussion.

Dr. Beckmann gibt seiner Freude Ausdruck, daß Prof. Rupp die Bestimmung der Leitfähigkeit empfehle; es sollten aber auch noch andere physikalische Verfahren in die nahrungsmittelchemische Praxis eingeführt werden, wie z. B. die Bestimmung des Siede- und Gefrierpunktes. Bei Gewürzen könnten Verfälschungen auf diese Weise leicht festgestellt werden, indem sich z. B. im Gefrier- oder Siedepunkt von Benzol- oder Ätherauszügen von extrahiertem Kümmel sofort Abweichungen ergeben. Auch Zähigkeitsbestimmungen seien verwendbar. Er bitte die Fachgenossen um Mitarbeit in der Anwendung solcher Verfahren.

Dr. Thiele glaubt, daß die Bestimmung der Leitfähigkeit von Wasser noch wertvoller wäre, wenn sie allgemein ausgeführt würde, wozu aber vorderhand wenig Hoffnung vorhanden zu sein scheine. Die Genauigkeit des Leitfähigkeitsverfahrens werde sehr überschätzt; es sei auch zu befürchten, daß die danach und nach gewöhnlichen analytischen Verfahren erhaltenen Ergebnisse Abweichungen aufweisen würden. Sehr zu beachten sei der sehr große Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, sodaß die Normaltemperatur sehr genau eingehalten werden müsse, um genaue Werte zu erzielen. Der Kohlensäuregehalt des Wassers sei auch von großem Einfluß.

Prof. Rupp vermag letzteres nicht zuzugeben.

Dr. Beckmann betont, daß der Gasgehalt des Wassers jedenfalls zu berücksichtigen sei und daß man sehr vorsichtig arbeiten müsse.

Prof. Rupp führt noch an, daß die Versuche nicht in der Laboratoriumsluft, sondern nur in einem besonderen Raume ausgeführt werden dürfen.

Dr. Beckmann hält dies für keinen Hinderungsgrund zur Anwendung des Verfahrens.

Dr. Thiele betont nochmals, daß die Leitfähigkeit sehr reinen, z. B. des destillierten Wassers sehr von seinem Kohlensäuregehalt abhängig sei und daß es langen Durchleitens von kohlensäurefreier Luft bedürfe, um die Leitfähigkeit auf ein Minimum zu bringen.

Hierauf folgte der Vortrag:

Der Fettgehalt der Kakaopulver.

Von

Dr. A. Juckenack (Referent) und Dr. C. Griebel.

Bei der Ermittelung des Fettgehaltes der Kakaopulver der verschiedenen Fabriken des In- und Auslandes wird im allgemeinen die Beobachtung gemacht, daß der Fettgehalt zwischen 25 und 35 % liegt. Seltener werden Pulver mit 20—25 % Fett angetroffen. In neuerer Zeit beobachtet man jedoch häufiger Kakaos mit einem ganz wesentlich niedrigeren Fettgehalt, nämlich mit 13—15 %. Ein Blick auf die Zusammenstellung von Kakaoanalysen in der 4. Auflage von J. Koenig's Werk: Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. I, S. 1028, läßt erkennen, daß bei der Untersuchung von 58 Kakaoproben in- und ausländischen Ursprunges ermittelt wurde:

Bei 47 = 81,0 % der Proben ein Fettgehalt von mehr als 25 %
„ 9 = 15,5 „ „ „ „ „ „ 20—25 %
„ 2 = 3,5 „ „ „ „ „ „ 13—15 „

Um weitere Unterlagen zu gewinnen, haben wir im März und April ds. Js. 30 verschiedene Originalpackungen von Kakaopulvern aufkaufen lassen. In diesen Proben haben wir den Gehalt an Fett, Feuchtigkeit und Mineralstoffen gewichtsanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

I. Kakaopulver aus deutschen Fabriken.

No.	Wasser	In der ursprünglichen Substanz		In der Trockensubstanz		Mineralstoffgehalt auf wasserfreie Kakaomasse mit 55 % Fett berechnet
		Fett	Mineralstoffe	Fett	Mineralstoffe	
	%	%	%	%	%	%
1	4,90	34,79	6,73	36,58	7,08	5,02
2	6,05	32,52	5,40	34,61	5,75	3,96
3	3,79	32,71	4,02	33,99	4,18	2,85
4	5,25	32,06	4,28	33,84	4,52	3,07
5	3,64	32,37	4,37	33,59	4,54	3,07
6	6,05	30,75	7,36	32,73	7,83	5,24
7	5,42	30,69	5,64	32,45	5,96	3,97
8	3,72	31,16	6,10	32,36	6,33	4,22
9	3,53	30,86	6,70	32,00	6,95	4,60
10	4,94	29,17	6,59	30,68	6,93	4,50
11	5,37	27,92	6,76	29,50	7,14	4,56
12	4,77	27,30	8,47	28,67	8,90	5,61
13	4,37	27,12	8,70	28,36	9,10	5,71
14	6,73	26,19	6,26	28,08	6,71	4,20
15	4,48	26,10	6,28	27,32	6,58	4,07
16	5,67	25,55	8,56	27,09	9,08	5,60
17	6,10	25,25	8,23	26,89	8,76	5,40
18	5,93	24,95	6,26	26,53	6,66	4,08
19	5,31	25,14	7,71	26,47	8,12	4,99
20	4,39	22,84	6,64	23,89	6,95	4,11
21	6,09	15,08	7,90	16,05	8,41	4,51
22	5,90	14,34	7,81	15,24	8,30	4,41
23	5,78	13,88	8,34	14,73	8,85	4,67
24	7,28	13,26	8,85	14,30	9,54	5,01
		II. Kakaopulver aus holländischen Fabriken.				
25	4,44	32,10	6,07	33,59	6,35	4,30
26	4,40	30,98	6,78	32,41	7,09	4,72
27	4,07	30,58	8,36	31,88	8,72	5,76
28	5,15	29,40	8,43	30,99	8,89	5,79
29	6,07	23,19	7,25	24,69	7,72	4,61
30	6,50	20,29	6,54	21,70	7,00	4,02

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß von 24 deutschen Fabrikaten 19 (= 79 %) einen Fettgehalt von 25—35 %, 1 (= 4 %) einen solchen von 20 bis 25 % und 4 (= 17 %) einen Fettgehalt von 13—15 % besaßen. Bei der Untersuchung von 6 holländischen Fabrikaten wurde ferner in 4 Fällen ein Fettgehalt von mehr als 29 % und in 2 Fällen ein solcher von 20—25 % ermittelt.

Mit Rücksicht auf diese Befunde erschien es zweckmäßig, zu prüfen, welche Gesichtspunkte für eine früher nicht gekannte und von den normalen Verhältnissen ganz ungewöhnlich stark abweichende Herabsetzung des Fettgehaltes bei den betreffenden Fabrikanten maßgebend gewesen sein könnten. Zu diesen Ermittelungen lag um so

mehr Anlaß vor, als ein Fabrikant auf den Umhüllungen seiner Ware das Volk in folgender Weise aufzuklären versucht:

„Doppel-Kakao“

ist bis auf 15 % vom Kakaoöl befreit!

Andere, so lange unter dem Namen „entölter Kakao“ im Handel befindliche deutsche, schweizerische und holländische Fabrikate haben meist einen Fettgehalt von etwa 30 %, wie wir durch Analysen beweisen können. Wenn nun in einem Kilo holländischem oder deutschem Kakao noch 300 Gramm „Kakaoöl“ sich befinden, so darf man wohl kaum von „entöltem Kakao“ sprechen. Doppel-Kakao aber ist doppelt so scharf — d. h. auf etwa 15 % entölt.

Da der Wert für den Kakaotrinker nur in den fettfreien Kakaobestandteilen liegt, weil er das Kakaoöl nicht will, so ergibt sich, daß Doppel-Kakao an kräftigem Geschmack, herrlichem, natürlichem Kakaoaroma, hohem Nährwert und leichter Verdaulichkeit von keinem anderen Kakao erreicht werden kann.

Man bedenke, daß Doppel-Kakao bis etwa 15 % weniger Kakaoöl enthält als andere Kakaos und deshalb viel ergiebiger ist. Ein Kilo ergibt gegen 300 Tassen.“

Da es nun auch unsere Aufgabe ist, das Volk und seine Gerichte über die Beschaffenheit dessen aufzuklären, was zur Unterhaltung des menschlichen Körpers Verwendung findet und finden soll, sahen wir uns veranlaßt, nicht nur nach den für die starke Entfettung in Frage kommenden Gründen zu forschen, sondern auch objektiv zu prüfen, ob und in welchem Grade der Genußwert und der Nährwert der Kakaopulver durch die Herabsetzung des Fettgehaltes von etwa 30 % auf etwa 15 % beeinflußt wird. Lediglich von dem Ergebnis dieser Prüfung kann für uns die Entscheidung der Frage abhängen, ob und wie im Interesse der Allgemeinheit Stellung zu nehmen ist.

Wir wollen zunächst die wirtschaftliche Seite der einschlägigen Fragen erörtern.

Die schweizerischen Schokoladefabriken sind zuerst dazu übergegangen, stark fetthaltige Schokoladen herzustellen. Diese Schokoladen haben im Publikum Gefallen gefunden, und die Folge davon ist, daß die Fabrikation derartiger Schokoladen auch bei uns einen erheblichen Umfang angenommen hat. Bei der Herstellung dieser fettreichen und daher leicht schmelzbaren Erzeugnisse werden der Kakaomasse bis zu 20 % Kakaobutter zugesetzt. Mithin enthalten derartige Schokoladen 32—36 % Kakaobutter. Ferner hat der zunehmende Bedarf an fettreichen Kakaoüberzugsmassen den Bedarf an Kakaobutter erhöht. Dieser große Verbrauch an Kakaobutter hat naturgemäß eine große Nachfrage und dadurch eine ungewöhnliche Preissteigerung der Kakaobutter verursacht. Nach den Ermittelungen des statistischen Amtes betrug im Jahre 1904 der Durchschnittswert für 100 kg Kakaobohnen 120 Mark (Einfuhr 271014 Doppelzentner). Der Durchschnittswert der Kakaobutter betrug hingegen im Jahre 1904 für 100 kg = 224 Mark + 45 Mark für Zoll, also 269 Mark. Es ist erklärlich, daß unter diesen Verhältnissen viele Fabrikanten das Bestreben haben, den steigenden Bedarf an Kakaobutter für ihre Schokoladefabrikation im eigenen Betrieb bei der Herstellung von Kakaopulver zu decken und so weit als möglich noch Kakaobutter zu verkaufen. Es bedarf bei dieser Sachlage nicht einer eingehenden Erörterung der Tatsache, daß der Herstellungspreis der Kakaopulver vom Fettgehalt und somit von dem Grade der Entölung abhängig ist und daß das Bestreben, dem Publikum möglichst stark entfettete Kakaopulver zu liefern, lediglich auf geschäftliche Interessen zurückzuführen ist. Nach eingehenden kaufmännischen Kalkulationen, die uns ein

großer Fabrikant zur Verfügung gestellt hat, von deren Wiedergabe wir aber im einzelnen Abstand nehmen können, ergibt sich, daß die Herstellung eines Kilos Kakaopulver ungefähr kostet:

a) Bei Verwendung von Bohnen mittlerer Preislage:

Bei etwa 30 % Fettgehalt des Pulvers . . . . 1,80 ℳ
„ „ 15 „ „ „ „ . . . . 1,57 „

b) Bei Verwendung billiger Bohnen:

Bei etwa 30 % Fettgehalt des Pulvers . . . . 1,55 ℳ
„ „ 15 „ „ „ „ . . . . 1,28 „

Sind mithin die stark entölten Kakaopulver um etwa 12,5 bis 17,5 % billiger in der Herstellung, so ergibt sich auch, welche Konkurrenz den Fabrikanten normaler Kakaopulver erwachsen ist und wie sehr zu befürchten ist, daß der Fettgehalt der Kakaopulver des Handels ständig sinken wird. Es ist demnach die höchste Zeit, zu dem Fettgehalt der Kakaopulver Stellung zu nehmen, falls im Interesse der Konsumenten vom Standpunkte der Nahrungsmittelchemie auf einen hohen Fettgehalt Wert zu legen sein sollte.

Bevor wir diese Frage prüfen, wollen wir noch kurz auf die Herstellung der Kakaopulver eingehen, um zu sehen, ob die Fabrikation der stark entölten Kakaopulver einen Einfluß auf die Beschaffenheit der Ware haben kann.

Die teilweise Entölung der Kakaobohnen geschieht bekanntlich mit Hilfe von hydraulischen Pressen. Um Kakaopulver mit 30 % Fett zu bekommen, müssen aus je 100 kg Kakaomasse 35 kg Fett abgepreßt werden. Die zurückbleibenden 65 kg nehmen später noch etwa 5 % Luftfeuchtigkeit auf. Der für die Pressung erforderliche Druck beträgt etwa 200—250 Atmosphären. Die Temperatur der Bohnenmasse beträgt hierbei 50—60° C. Die Preßkuchen müssen ungefähr 25 Minuten dem genannten Druck ausgesetzt werden. Um Kakao mit 20 % Fettgehalt zu erhalten, ist schon ein Druck von mindestens 300 Atmosphären und eine Preßzeit von 45 bis 50 Minuten erforderlich. Hieraus ist zu schließen, daß zur Herstellung der Fabrikate mit 13—15 % Fett ein Druck bis zu 500 Atmosphären erforderlich ist. Hierbei muß auch eine wesentliche Temperatursteigerung und eine längere Pressung stattfinden. Es ist wohl anzunehmen, daß bei dem genannten Druck in Verbindung mit der Temperatursteigerung Veränderungen in der Zusammensetzung der Bestandteile des Kakaopulvers stattfinden. Abgesehen vom Geschmack scheint hierfür auch die lebhaftere rötliche Farbe der stark entölten Pulver zu sprechen. Diese Frage ist jedoch nur durch eine eingehendere chemische Forschung zu klären. Es sei aber noch darauf hingewiesen, daß P. Zipperer in seinem Werke über die Schokoladenfabrikation eine Maschine (Presse) beschreibt, die gestattet, 85 % des Buttergehaltes zu gewinnen. Zipperer schreibt: „Wir möchten die Presse hauptsächlich zur Gewinnung von Kakaobutter aus stark havarierten oder anderweitig im Geschmack schwer geschädigten Bohnen benutzt wissen, welche zur Erzeugung von Kakaopräparaten unbrauchbar geworden sind und bei welchen es sich nur mehr darum handeln kann, das darin vorhandene Fett zu retten." P. Welmans[1]) weist in seiner Arbeit über Kakao und Schokolade auf D.R.P. No. 89 251 (Rieck-Hamburg 1895) hin, nach dem stark entölte Kakaopulver in der Weise hergestellt werden, „daß geröstete und entschälte Bohnen ohne vorheriges

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 9, 206—215.

Mahlen direkt in hydraulischen Pressen bei einem Druck bis 450 Atmosphären abwechselnd gepreßt, grob gemahlen, gepreßt, fein gemahlen und nochmals gepreßt werden." Welmans erzielte hierbei 83 % des Fettes. Um Kakao mit 13—15 % Fett zu gewinnen, müssen etwa 85—86 % des Fettes abgepreßt werden!

Wie verhalten sich nun derartige Kakaos mit 13—15 % Fett im Genußwert zu Kakao mit einem normalen Fettgehalt von etwa 30 %?

Zipperer weist bereits darauf hin, daß durch die starke Abpressung der Geschmack des Pulvers ein strohiger wird. Die Abpressung von 66 % des Fettgehaltes, d. i. 1/3 der aufgegebenen Kakaomasse, dürfte nach Zipperer das äußerst zulässige Maß für ein gutes aromatisches Kakaopulver sein. Ein derartiger Kakao würde bei Verwendung einer Kakaomasse von etwa 55 % Fett gegen 30 % Butter enthalten. Auch Welmans gibt an, daß Kakaos mit hohem Fettgehalt bedeutend besser als solche mit geringem Fettgehalt schmecken. Beim Vergleich von Präparaten mit 30 % und 15 % Fettgehalt kann man sich sowohl leicht durch den Geruch der Pulver, als auch durch den Geruch und Geschmack der trinkfertigen Zubereitungen von der Minderwertigkeit der fettarmen Produkte überzeugen. Während eine Zubereitung aus normalem Kakao angenehm, vollmundig und aromatisch schmeckt, besitzt eine entsprechend konzentrierte Zubereitung aus fettarmem Kakao einen eigenartigen dünnen, wenig aromatischen, etwas leimartigen Geschmack. Man wende uns hier nicht ein, das sei ein subjektives und nicht ein objektives Urteil. Die Minderwertigkeit im Aroma läßt sich leicht objektiv beweisen, und daß die Vollmundigkeit durch den Fettgehalt erhöht wird, wird leicht verständlich, wenn man an fetthaltige Getränke mit ähnlichem Fettgehalt (z. B. Milch, Kaffee mit Sahne u. s. w.) denkt. Zum einwandfreien Beweise dafür, daß der Kakao durch starke Pressung im Aroma minderwertiger wird, bedarf es nur einer Prüfung der von der Presse ablaufenden Kakaobutter. Hierbei erkennt man, daß die Kakaobutter das Aroma einschließt, also unbedenklich der Hauptträger des Aromas ist. Um Ihnen Gelegenheit zu geben, sich hiervon zu überzeugen, haben wir uns eine Probe derartiger Kakaobutter beschafft, die wir zwecks Prüfung zur Verfügung stellen. An der Herabsetzung des Genußwertes scheint aber nicht lediglich der verminderte Buttergehalt und somit die Entziehung von Aroma eine Schuld zu tragen, sondern es scheinen, wie schon oben angedeutet worden ist, infolge des starken Druckes und der Temperaturerhöhung unter diesem Druck bei der Pressung Zersetzungen von anderen, vielleicht eiweißartigen Bestandteilen, stattzufinden, die den Geschmack nachteilig beeinflussen.

Kakao ist ferner ein Erfrischungsmittel, welches zugleich wichtige Nahrungsstoffe enthält. Wenn auch der Nährwert des Kakaogetränkes nicht überschätzt werden darf, weil man vom Kakao nicht allzugroße Mengen genießen kann, so ist dennoch der Nährwert zu berücksichtigen. Es sind allerdings unseres Wissens Ausnutzungsversuche zum Vergleich der beiden Kakaopulvertypen bisher nicht ausgeführt worden, doch dürfte die vorliegende Literatur gestatten, einen bedenkenfreien Schluß zu ziehen.

Nach Versuchen von H. Weigmann[1]) wurden von der Stickstoffsubstanz des Kakaos 41,5 %, vom Fett 94,5 % verdaut, während Stärke sich im Kot überhaupt nicht mehr nachweisen ließ. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Cohn[2]) und Lebbin[1]). Auch bei künstlichen Verdauungsversuchen war das Ergebnis im wesentlichen das-

---

[1]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. 4. Aufl., 2, 244.

[2]) Zeitschr. physiol. Chemie 1895, 20, 1.

selbe; immer zeigt sich die gute Ausnutzung des Fettes und die nur unvollkommene Ausnutzung der Eiweißkörper, die auch anscheinend durch das Aufschließungsverfahren mit Pottasche nicht verbessert wird. Erheblich günstigere Ergebnisse erzielte Forster[1]) bei Anwendung geringerer Mengen Kakao. Forster fand hierbei, daß im Mittel 80% der Stickstoffsubstanzen und außerdem das gesamte Fett verdaut wurden.

Diese Versuche lassen erkennen, daß die Kakaobutter einen wesentlichen Nährstoff des Puderkakaos darstellt und daß eine starke Abpressung des Fettes den Nährwert des Kakaos ungünstig beeinflussen muß. Am deutlichsten erkennt man dies, wenn man den physiologischen Nutzeffekt zweier Fabrikate — eines normalen und eines anormalen — in Kalorien berechnet und vergleicht. Hierbei kann die Verdaulichkeit der einzelnen Bestandteile noch unberücksichtigt bleiben. Zur Berechnung des Energiegehaltes einer Nahrung werden von Rubner[2]) folgende Werte angegeben:

Für 1 g:	Fett	Eiweiß	Kohlenhydrate
Kalorien	9,3	4,1	4,1

Nach neueren Untersuchungen von Stohmann[3]) müßten diese Zahlen etwas abgeändert werden, und zwar in Fett : Eiweiß : Kohlenhydrate = 9,5 : 4,8 : 4,0. Durch Addition der Kalorien, welche diese 3 Hauptgruppen liefern, erhält man den Wärmewert oder Energiegehalt einer Nahrung.

Unter diesen Gesichtspunkten sollen die Kalorien der beiden Kakaopulver No. 9 und No. 24 der Tabelle betrachtet werden. Die Analyse und die Berechnung der Kalorien daraus ergeben folgende Werte:

Bestandteile	No. 9 Gehalt %	No. 9 Kalorien für 100 g nach Rubner	No. 9 Kalorien für 100 g nach Stohmann	No. 24 Gehalt %	No. 24 Kalorien für 100 g nach Rubner	No. 24 Kalorien für 100 g nach Stohmann
Fett	30,86	= 287,1	293,2	13,26	= 123,3	126,0
Stickstoff-Substanz (N × 6,25)	21,58	= 88,5	103,5	23,95	= 98,2	114,9
Kohlenhydrate	12,05	= 49,4	48,2	14,54	= 59,6	58,2
	Im ganzen	425,0	444,9		281,1	299,1

Ein noch besseres Bild erhält man, wenn man den fettarmen Kakao auf einen normalen mit 30% Fett umrechnet. Man geht dabei zweckmäßig von der Trockensubstanz aus.

100 g Trockensubstanz des fettarmen Kakaos enthalten:

			Diese liefern:
Fett	14,30 %	Nach Rubner	(132,9 + 105,9 + 64,3) = 303,1 Kalorien
Stickstoff-Substanz	25,83 „	„ Stohmann	(135,8 + 124,0 + 62,7) = 322,5 „
Kohlenhydrate	15,68 „		

Derselbe Kakao würde bei einem Fettgehalt von 30% folgendes Ergebnis liefern:

			Diese liefern:
Fett	30,00 %	Nach Rubner	(279,0 + 86,5 + 52,5) = 418,0 Kalorien
Stickstoff-Substanz	21,10 „	„ Stohmann	(285,0 + 101,3 + 51,2) = 437,5 „
Kohlenhydrate	12,80 „		

[1]) Hygien. Rundschau 1900, 10, 305.

[2]) Zeitschr. für Biologie 1883, 19, 313.

[3]) Muspratt's Chemie 4. Aufl., 6, 50.

Der Nährwert dieses Kakaos ist also durch die starke Entfettung von 30 % auf 14,30 % um mehr als 25 % herabgesetzt worden! Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die verschiedene Verdaulichkeit der einzelnen Bestandteile, sowie der Theobromin-Stickstoff, der nur wenig ausgenutzt wird, ganz unberücksichtigt geblieben sind, wodurch in Wirklichkeit also der Nährwert noch stärker herabgesetzt wird.

Es ist ferner zu beachten, daß durch die starke Fettentziehung das Verhältnis von Kakaogerbsäure zum Fett verschoben wird und eine Anreicherung der Kakaogerbsäure stattfindet. Von medizinischer Seite ist darauf hingewiesen worden, daß infolge hiervon der stark entfettete Kakao eine verstopfende Wirkung haben könne.

Die Beobachtung, daß ein von uns untersuchter fettarmer Kakao 7,28 % Wasser enthielt, veranlaßte uns festzustellen, ob andere Analytiker ähnliche Erfahrungen gemacht hatten. Es ergab sich, daß 7 anderenorts untersuchte Proben einen Wassergehalt von 6—9 % aufwiesen. Diese Befunde rechtfertigen den Verdacht, daß durch die starke Entfettung die Pulver hygroskopischer werden. Um einen Überblick über die Wasseraufnahmefähigkeit der Pulver zu gewinnen, wurden 2 verschiedene Proben 8 Tage in einer feuchten Kammer aufbewahrt. Von jeder Probe wurde teils natürliche Substanz, teils Trockensubstanz genommen. Zur Anwendung gelangten je 2 g, die in einer Nickelschale ausgebreitet wurden. Das Ergebnis ist folgendes:

1. Kakao mit 30,86 % Fett und 3,76 % Wassergehalt

Nach 8 Tagen enthielt	die vorgetrocknete Substanz .	19,72 % Wasser
	„ natürliche „ .	19,65 „ „

2. Kakao mit 13,26 % Fett und 6,23 % Wassergehalt:

Nach 8 Tagen enthielt	die vorgetrocknete Substanz .	22,27 % Wasser
	„ natürliche „ .	23,03 „ „

Die Aufnahmefähigkeit für Wasser scheint also bei fettarmen Kakaopulvern tatsächlich eine größere zu sein, wenn auch der Unterschied bei den angegebenen Versuchen nicht gerade als erheblich bezeichnet werden kann. Es muß aber berücksichtigt werden, daß es sich hier um eine Sättigung mit Wasser handelt, wovon in der Praxis niemals die Rede sein kann und es bleibt noch zu prüfen, wie sich die verschiedenen Pulver bei der Aufbewahrung in den Geschäften verhalten.

Kommen wir nunmehr kurz auf die eingangs der Arbeit mitgeteilte Reklame zurück. Es ist ganz selbstverständlich, daß im Handel der Begriff „entölter Kakao" technisch und nicht wissenschaftlich aufzufassen ist. Nach dem Vorhergesagten verdient die Reklame nicht, daß man näher auf sie eingeht. Wir nehmen auch davon Abstand, die Reklame mit dem ihr gebührenden Ausdruck zu kennzeichnen; sie ist ein typisches Zeichen unserer Zeit. Im Zusammenhange mit der Reklame ist aber folgendes beachtenswert: Im November v. Js. fand in Frankfurt a. M. eine Beratung von Vertretern des Handels zur Schaffung eines Lebensmittelbuches statt, welches die Anschauungen des Handels zum Ausdruck bringen soll. Bei diesen Beratungen wurde u. a. beschlossen, den Mindestfettgehalt für Kakaopulver auf 20 % festzusetzen. Dieser Beschluß war aber noch kein endgültiger. Das Kapitel Kakao ist vielmehr später, im Februar ds. Js., nochmals von den Vertretern der einschlägigen Industrie in Berlin durchberaten worden, und hierbei wurde beschlossen, von der Festsetzung eines Mindestfettgehaltes Abstand zu nehmen. Dies alles gibt zu denken. Es läßt uns erkennen, daß sich in neuester Zeit im Handel mit Kakaopulver ein Wandel vollzieht, daß schon die Mehrzahl der Interessenten begonnen hat oder beab-

sichtigt, zu der starken Fettabpressung überzugehen, daß kurz offen gesagt, sich augenblicklich anscheinend schon wieder einer jener „Handelsgebräuche“ entwickelt, die als beklagenswerte Handelsmißbräuche zu kennzeichnen sind, weil ihrer Entstehung und Entwickelung das Bestreben zugrunde liegt, die Lebensmittel aus Gewinnsucht zu verschlechtern und das Publikum hinsichtlich des Wertes der Lebensmittel zu täuschen. Noch ist es Zeit, warnend unsere Stimme zu erheben und wir sollten uns unseres Erachtens dahin aussprechen, daß ein entölter Kakao mit weniger als 25 % Fett als eine Normalware nicht angesehen werden kann. Diese unterste Fettgrenze können wir unseres Erachtens unbedenklich auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen zahlreicher Kakaopulver angesehener Firmen des In- und Auslandes festsetzen. Wir zweifeln nicht, daß sich Gerichte finden werden, welche die durch übermäßigen Fettentzug absichtlich verschlechterten Kakaopräparate als „verfälscht“ im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes bezeichnen werden.

Zu dieser Überzeugung sind wir beim Studium einer grundlegenden, leider wenig bekannten Entscheidung des Reichsgerichtes vom 31. Januar 1888 [1]) gelangt, die aus der Zeit vor der gesetzlichen Regelung des Wassergehaltes der Butter stammt und sich mit der Frage beschäftigt, ob eine Butter, der bei der Herstellung das Wasser in ungenügendem Maße entzogen worden ist, als „verfälscht“ anzusehen ist. Das Reichsgericht beschäftigt sich in dieser Entscheidung, die wir am Schlusse im Wortlaut bringen, mit dem ersten Entwurf des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes, sowie mit dem Entwurf zur technischen Begründung der beigegebenen amtlichen Materialien und führt u. a. aus: „Das Gesetz setzt bei den Nahrungsmitteln, welche in den Handel und Verkehr gebracht werden, eine gewisse normale Beschaffenheit voraus und straft als Fälscher denjenigen. welcher zum Zwecke der Täuschung durch seine Tätigkeit diese Beschaffenheit verschlechtert oder eine vorhandene Verschlechterung verdeckt.“

Diese Entscheidung ist auch für die Beurteilung anderer Fragen sehr wichtig, z. B. weil neben den §§ 11, 18 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 auf Grund des § 20 dieses Gesetzes auch noch § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 zu Recht besteht.

Sollte aber das Nahrungsmittelgesetz wider Erwarten zur Beseitigung der Mißstände versagen, so wird es unsere Aufgabe sein, das Reichsamt des Innern und die Bundesregierungen auf diese Mißstände aufmerksam zu machen, damit eine reichsgesetzliche Regelung der einschlägigen Verhältnisse in Erwägung gezogen werden kann, wie dies bereits in Belgien und Rumänien geschehen ist.

Anhang.

Entscheidung des Reichsgerichts, betr. den Begriff der Verfälschung.

Zum Begriffe der Verfälschung im Sinne des § 10 des Gesetzes über den Verkehr mit Nahrungsmitteln vom 14. Mai 1879.

Liegt insbesondere Verfälschung der Butter schon deshalb vor, weil bei deren Herstellung der 20 % übersteigende Wassergehalt derselben nicht entzogen worden ist? (IV. Strafsenat. Urteil vom 31. Januar 1888 g. N. Rep. 3231/87. I. Landgericht Oppeln.) — Entscheidungen des Reichsgerichts in Strafsachen 17, S. 99; nach einer Abschrift.

Gründe: Die Staatsanwaltschaft gründet ihre Beschwerde darauf, daß der erste Richter den Begriff der Verfälschung im § 10 des Nahrungsmittelgesetzes verkannt habe. Es kann mit der

[1]) Entscheidung des Reichsgerichtes in Strafsachen 17, 99.

Vorinstanz davon ausgegangen werden, daß Verfälschung eines Nahrungsmittels in der Regle dann vorliegt, wenn dasselbe durch Entnehmen oder Zusetzen von Stoffen verschlechtert, oder wenn demselben der Schein einer besseren Beschaffenheit gegeben worden ist. Diese Begriffsbestimmung ist bereits einer Reihe von Entscheidungen des Reichsgerichts zugrunde gelegt, will aber selbstverständlich nicht alle denkbaren Fälle erschöpfen. Sie stimmt überein mit der Definition, welche im § 10 des Regierungsentwurfes zu dem Gesetze vom 14. Mai 1879 ursprünglich enthalten war und bei den Reichstagsverhandlungen, unter Anerkennung ihrer Richtigkeit im allgemeinen, nur deshalb gestrichen wurde, weil man es vorzog, der Rechtsprechung die Bestimmung des Begriffes der Verfälschung in den einzelnen Fällen zu überlassen. Vergl. Stenographischen Bericht der Sitzung vom 1. April 1879 S. 796, 806, Entsch. d. R.G. in Strafsachen 5, S. 178. "

Das Gesetz setzt bei den Nahrungsmitteln, welche in den Handel und Verkehr gebracht werden, eine gewisse normale Beschaffenheit voraus und straft als Fälscher denjenigen, welcher zum Zwecke der Täuschung durch seine Tätigkeit diese Beschaffenheit verschlechtert oder eine vorhandene Verschlechterung verdeckt.

Gegen die Angeklagte ist nun für erwiesen erachtet, daß sie von ihr selbst hergestellte Butter zu Markt gebracht hat, welche nur 60% Butterfett und 40% Wasser enthielt, während Butter von normaler Beschaffenheit neben dem Butterfette höchstens 20% Wasser enthalten darf. Der erste Richter hält diese Butter zwar für minderwertig, aber nicht für verfälscht, weil Angeklagte derselben weder den Schein einer besseren Beschaffenheit gegeben, noch der Butter bei der Herstellung Butterfett, welches darin enthalten sein mußte, entzogen, oder Wasser, welches nicht darin enthalten sein sollte, zugesetzt habe. Diese Ausführung ist jedoch unhaltbar. Denn wenn nach dem vom Vorderrichter adoptierten Gutachten des vernommenen Sachverständigen der zu große Wassergehalt der Butter daher rührt, daß Angeklagte bei der Bereitung das Wasser nicht durch Pressen in ausreichender Menge entfernt hatte, so hat sie durch dieses ihr Verfahren eine Butter von nicht normaler, schlechterer Beschaffenheit hergestellt. Ob sie nun die Butter mit dem zulässigen Wassergehalte bereitete und nachdem dies geschehen war, wieder Wasser hinzusetzte — was der Vorderrichter auch von seinem Standpunkte aus als Verfälschung ansehen müßte — oder ob sie sich diesen Umweg ersparte und gleich bei der Bereitung das überschüssige Wasser in der Butter ließ: in jedem Falle ist durch ihre Manipulation die Butter verschlechtert. Beide Fälle stehen also auf gleicher Linie und fallen unter den vorher erörterten Begriff der Verfälschung. Diese Auffassung steht auch im Einklange mit den dem Entwurfe des Nahrungsmittelgesetzes zur technischen Begründung beigegebenen amtlichen Materialien. Dort heißt es unter No. 6, S. 57, daß die im Handel vorkommende Butter stets Wasser in Mengen von 8—18% enthalte und nicht selten einen noch höheren Wassergehalt zeige, wenn ihr durch Einkneten Wasser einverleibt oder die Buttermilch nicht vollständig ausgearbeitet sei. Diese Behandlung der Butter, also auch das nicht genügende Ausarbeiten, wird demnächst ausdrücklich als Fälschung bezeichnet.

Außerdem aber ist vorliegend die Annahme nicht ausgeschlossen, daß die Angeklagte ihrer Butter den Schein einer besseren Beschaffenheit verliehen hat, wenn nämlich, was noch näher festzustellen sein wird, diese Butter in ihrem Aussehen von anderer Butter mit normalem Wassergehalte nicht sofort zu unterscheiden war. Denn dann hätte die Angeklagte dadurch, daß sie bei der Bereitung das überschüssige Wasser nicht durch Kneten entfernte, die schlechtere Beschaffenheit der Butter verdeckt. (Vergl. das angeführte Urteil Bd. 5, S. 178.)

Hiernach ist der erste Richter zu seiner negativen Feststellung gelangt, indem er die festgestellten Tatsachen rechtsirrtümlich nicht unter den Begriff der Verfälschung brachte.

Diskussion.

Dr. Fendler unterstützt den Antrag Juckenack's und kommt aus den gleichen Erwägungen wie dieser zu dem Schlusse, daß eine Mindestgrenze für den Fettgehalt festzusetzen sei, um so mehr, als in anderen Ländern, wie Belgien, Rumänien u.s.w. derartige Grenzzahlen bereits bestehen.

H. Trillich fragt den Referenten, ob er bei Anstellung der Geschmacksproben auch die verschiedenen Sorten und Qualitäten berücksichtigt habe. Er selbst habe Doppelkakao gekostet, der leer und dünn schmeckte, es sei aber die Frage offen zu lassen, ob dies allein vom Fettentzug komme.

Dr. Juckenack betont, daß die Vollmundigkeit mit dem Fettgehalt zusammenhänge. Er beantragt Annahme des Satzes: „Kakaopulver mit weniger als 25% Fettgehalt ist keine Normalware mehr.“ (Einstimmig angenommen.)

Schluß der 1. Sitzung $1^1/_2$ Uhr.

Nach einem zwanglosen Mittagessen im Kgl. Belvedere wurde die Schokoladenfabrik von Petzold und Aulhorn besichtigt und darauf eine Wagenfahrt durch die Stadt unternommen. Abends 8 Uhr vereinigten sich Mitglieder und Gäste zu einem gemeinsamen Mahl im Kgl. Belvedere.

---

2. Sitzung.

Samstag, den 3. Juni.

Der Vorsitzende eröffnete um $9^1/_4$ Uhr die 2. Sitzung mit geschäftlichen Mitteilungen und gibt bekannt, daß die Mitgliederzahl der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zur Zeit 332 beträgt; neu eingetreten sind im Laufe des Jahres 38, ausgetreten 7, verstorben 5 Mitglieder, und zwar Professor Dr. Behrend-Danzig, Generalarzt Dr. Friedrich-München, Professor Dr. Herfeld-Bonn, Obermedizinalrat Professor Dr. Hilger-München und Nahrungsmittelchemiker Th. Weigle-Nürnberg.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von den Sitzen.

Der Vorsitzende bittet sodann, die satzungsgemäße Neuwahl des Ausschusses und eine Ergänzungswahl für den durch Tod ausgeschiedenen Obermedizinalrat Hilger vorzubereiten und ersucht die Herren Röttger, Spaeth und Stockmeier, die Auszählung der Stimmzettel vorzunehmen.

Dr. Mai erstattet hierauf den Kassenbericht für 1904, woraus hervorgeht, daß die Kasse am 31. Dezember 1904 einen Ausgleich von M. 1971,71 aufweist.

Einnahmen		Ausgaben	
Saldo-Vortrag 1. I. 1904	118,67	Druck des Berichtes 1903	169,10
Einnahmen aus Mitgliederbeiträgen	1853,04	Remuneration des Geschäftsführers	250,00
		Druck des Berichtes 1904	392,45
		Schreibgebühren	24,50
		Drucksachen	163,50
		Kosten der 3. Jahresversammlung	34,50
		Reisekosten	124,00
		Porti	138,87
		Kleine Spesen	46,29
		Vortrag auf 1905	628,50
	M 1971,71		M 1971,71

Der Vorsitzende erklärt, daß die Herren Sendtner und Stockmeier die Kassenbücher geprüft und richtig befunden haben und beantragt, dem Schatzmeister Entlastung zu erteilen, wogegen sich kein Widerspruch erhebt.

Dr. Stockmeier bittet im Hinblick auf die im Jahre 1906 in Nürnberg stattfindende Jubiläumsausstellung die 5. Jahresversammlung dort abzuhalten und überbringt dazu eine offizielle Einladung der Ausstellungsleitung. (Zustimmung.)

Der Vorsitzende macht dann weiter Mitteilung über Verhandlungen, die zwischen Vertretern des Vereins Deutscher Chemiker, der Deutschen Bunsengesellschaft

für angewandte physikalische Chemie, der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker und des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands am 17. März in Berlin stattfanden und den Zweck hatten, Vereinbarungen zur Vertretung gemeinsamer Interessen zu schaffen. Dies soll durch eine aus je 2 Mitgliedern der genannten Korporationen bestehende Kommission geschehen; der Vorsitz soll mit dem Kalenderjahre wechseln und die Reihenfolge desselben durch das Los bestimmt werden; die Kosten sollen zu gleichen Teilen getragen werden.

Er beantragt namens des Ausschusses Zustimmmung zum Beitritt und Abordnung der Herren W. Fresenius und Mayrhofer als Kommissionsmitglieder. (Angenommen.)

Dr. Heckmann fragt an, ob auf die Eingaben vom 11. und 12. Januar 1904 an das Reichsamt des Innern und das Kgl. Preußische Kultusministerium, Standesangelegenheiten der Nahrungsmittelchemiker betreffend [1]), schon eine Antwort erfolgt sei; der Vorsitzende verneint dies.

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 58—63.

Es folgte das Referat:

Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes „Speisefette und Öle" der „Vereinbarungen" (Heft I, S. 82—109).

Berichterstatter: **K. Farnsteiner** in Hamburg.

Seit dem Erscheinen des ersten Heftes der „Vereinbarungen" im Jahre 1897 hat sich die Chemie der Speisefette und Öle und unsere Kenntnis von der Zusammensetzung dieser Nahrungsmittel in einem Maße entwickelt, daß die Verfahren zur Untersuchung und Beurteilung der Speisefette, wie sie in den „Vereinbarungen" niedergelegt sind, gegenwärtig auch nicht mehr annähernd dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechen und allseitig das Bedürfnis nach einer Neubearbeitung der „Vereinbarungen" empfunden wird.

Es ist nun allerdings nicht die Befugnis der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker eine Neuauflage der „Vereinbarungen" herauszugeben, aber unsere Vereinigung hat die Aufgabe, Stellung zu allen im Verlaufe der Entwickelung auftretenden Fragen zu nehmen und die Pflicht, an der Fortentwickelung der „Vereinbarungen" mitzuarbeiten.

Der Ausschuß hielt es daher an der Zeit, zu untersuchen, in welchen Punkten der Abschnitt „Speisefette und Öle" der „Vereinbarungen" einer Abänderung oder Ergänzung bedürftig sei, das Ergebnis dieser Prüfungen in zusammenfassender Form der heutigen Versammlung vorzulegen und die Ansicht unserer Vereinigung über die im Laufe der Zeit aufgetretenen Fragen auf diesem Gebiete einzuholen.

Auf Vorschlag des Vorsitzenden der Kommission für Speisefette und Öle, des Herrn Professor Dr. Sendtner, welchen Überlastung mit amtlichen Geschäften abhielt, übernahm ich es gern, zunächst dem Ausschuß in seiner Sitzung am 16. April ds. Js. in Mainz Vorschläge über die wünschenswerten Abänderungen und Ergänzungen zu unterbreiten. Mir wurde sodann der ehrende Auftrag zu teil, die in jener Sitzung

seitens des Ausschusses gefaßten Beschlüsse der heutigen Versammlung vorzutragen und des näheren zu begründen.

Wegen der Kürze der Zeit, welche mir zur Vorbereitung meines Berichtes zur Verfügung stand, bin ich außerstande, im folgenden eine lückenlose Darstellung aller der zu besprechenden Fragen zu bieten. Bei der Ausdehnung des Gebietes, welches gerade hier zu durchforschen ist, würde auch die einem Vortrage zu widmende Zeit für eine bis ins einzelne gehende Darstellung nicht ausreichen. Ich muß mich daher bei der Begründung unserer Vorschläge auf die Hervorhebung der wichtigsten und mir am leichtesten zugänglichen Beweismittel beschränken. Ferner bemerke ich, daß es nicht die Absicht des Ausschusses war, der Versammlung seine Meinung über alle nebensächlichen Fragen der Untersuchung und Beurteilung oder über wünschenswerte Abänderungen formeller Natur zu unterbreiten, sondern nur zum Ausdruck zu bringen, welche Stellung er gegenwärtig in den wichtigsten Fragen einnimmt; er hofft, daß durch die Beschlüsse der heutigen Versammlung für eine etwaige spätere Bearbeitung der „Vereinbarungen" ein fester Boden geschaffen werde.

Allgemeine Untersuchungsmethoden.

a) Brechungsvermögen.

Durch die amtliche „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" ist gegenwärtig die ausschließliche Anwendung des Refraktometers von Zeiß-Wollny vorgeschrieben. In Deutschland dürfte daher kaum mehr mit einem anderen Instrument gearbeitet werden. Eine mir nicht unwichtig erscheinende Frage ist die, ob man zur Bestimmung des Brechungsvermögens ein Spezialthermometer oder das gewöhnliche mit 100-teiliger Skala verwenden soll. Ich habe mich schon vor etwa einem Jahre[1]) über diese Frage ausgesprochen und gestatte mir den wesentlichsten Teil meiner damaligen Ausführungen hier wiederzugeben.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens von Speisefetten- und -ölen führte man ursprünglich unter Anwendung des gewöhnlichen, hundertteiligen Thermometers aus. Die Beobachtungen fanden bei festen Speisefetten innerhalb der Grenzen von 25° C bis 45° C statt und es war üblich, die Befunde auf eine Normaltemperatur — 25, 30, 35, 40 oder 45° C — umzurechnen. Auf Grund der Untersuchungen von Wollny, Spaeth, Hefelmann u. a. hatte man für Butterfett und Schweinefett obere Grenzen abgeleitet, deren Überschreitung die untersuchten Fette verdächtig erscheinen lassen sollte. Zur Umrechnung der Beobachtungen auf die Normaltemperatur bediente man sich in der Regel des Faktors 0,55 für je 1° C Temperatur-Differenz.

Teils um der Vielheit der Normaltemperaturen ein Ende zu machen, teils zur Vereinfachung der Berechnung ersann Wollny das bekannte Spezialthermometer. Er trug statt der Zentigrade auf der Skala des Thermometers die von ihm als richtig betrachteten Grenzwerte für die Beobachtungstemperaturen auf und zwar rechts die Grenzwerte für Schmalz, links für Butter. Überschritt der im Fernrohr abgelesene Wert den von dem Quecksilberfaden genannten Grenzwert — positiver Refraktometerwert — so war das untersuchte Fett als verdächtig zu betrachten, um so mehr, je höher der Überschuß war. Dieses Instrument hat in vielen Laboratorien Eingang gefunden. Die amtliche „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" vom 1. April 1898 ließ die Anwendung desselben bei der Untersuchung von Butter und Schmalz zu, schrieb jedoch für die übrigen Speisefette die Benutzung des

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 407.

gewöhnlichen Thermometers vor. Als Normaltemperatur setzte die Anweisung für feste Fette 40° C, für Öle 25° C fest; seitdem beobachten alle Nahrungsmittelchemiker in der Nähe dieser Punkte, sofern sie das gewöhnliche Thermometer anwenden. Einer Beurteilung der Ergebnisse enthielt sich die „Anweisung".

Durch die in den „Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetze betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau" vom 30. Mai 1902 (D, Anlage d) enthaltene „Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten" wird die Verwendung des Spezialthermometers bei der Untersuchung von Schweineschmalz ausschließlich vorgeschrieben, für die sonstigen festen Fette soll das gewöhnliche Thermometer zugelassen bleiben. Als verdächtig zu behandeln bezw. eingehender zu untersuchen, sind nicht alle Schmalzproben mit positivem Refraktometerwert, sondern erst mit Werten von 1,3 und darüber. Auch ein auffallend großer negativer Wert soll Anlaß zu weiteren Untersuchungen bilden.

Durch diese Bestimmung hat das Spezialthermometer den Vorrang vor dem gewöhnlichen Thermometer erhalten. Aus Gründen der Bequemlichkeit wird dieses Instrument in vielen Laboratorien nicht nur bei der Untersuchung von Schmalz, sondern auch der sonstigen zur Einfuhr kommenden Fette, wie Oleomargarin, Kunstspeisefett, Talg u. s. w. verwendet und man begegnet häufiger als früher in der Fachliteratur wissenschaftlichen Mitteilungen über das Brechungsvermögen von Fetten, welchen Beobachtungen mit dem Spezialthermometer zugrunde liegen.

Aus mehreren Gründen möchte ich hier wieder ein Wort für die Rückkehr zum gewöhnlichen Thermometer einlegen, da ich dem Wollny'schen Spezialthermometer die von ihm beanspruchten Vorzüge nur zum geringen Teil zuerkennen kann.

Die Grenzwerte, welche von Wollny der Skala seines Thermometers zugrunde gelegt worden sind, sind längst als unzutreffend erkannt. Der überwiegende Teil der norddeutschen Butter[1]) weist in den Herbstmonaten positive Werte auf; diese mit Haltung und Züchtung des Viehes in Verbindung stehende, regelmäßig wiederkehrende Erscheinung veranlaßte Baier[2]) sogar ein Spezialthermometer mit zwei besonderen Skalen für Sommer- und Winterbutter zu konstruieren. Ebenso bekannt ist, daß ein beträchtlicher Prozentsatz des aus Amerika eingeführten Schmalzes[3]) ebenfalls positive Differenzen zeigt, ohne daß dieses Fett irgendwie verdächtig wäre. Die Jahresberichte des Hygienischen Instituts in Hamburg und des Chemischen Untersuchungsamtes in Altona enthalten zwingende Beweise für diese Behauptungen. Die Anweisung vom 30. Mai 1902 trägt diesem letzteren Umstande durch Zulassung einer positiven Differenz von 1,3 Rechnung; damit hat das Thermometer seine wesentlichste Bedeutung — als unmittelbarer Anzeiger der Grenzwerte zu dienen — eingebüßt.

Ich halte es für unwissenschaftlich, das Brechungsvermögen als Differenz gegenüber einer aus relativ wenig Versuchen abgeleiteten Größe anzugeben; man könnte mit demselben Recht z. B. sagen, ein Schmalz habe die Jodzahl + 3,5 oder eine Butter die Reichert-Meißl'sche Zahl — 1,3. Die Grundlagen des Instrumentes sind so weit hergeholt, daß viele Nahrungsmittelchemiker seine Sprache gar nicht zu deuten wissen. Verwechselungen der Vorzeichen infolge mechanischer Anwendung der scheinbar einfachen Regel kommen nicht nur in der Nähe des Nullpunktes, sondern auch weitab von demselben leicht vor und bringen Verwirrung in das sich ansammelnde wissenschaftliche Material.

---

[1]) 2. Bericht des Hygienischen Instituts über die Nahrungsmittel-Kontrolle in Hamburg 1897, S. 28; siehe auch 1. Bericht 1894—1896 S. 60 und Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes Altona 1897/98, S. 12, 1898/99, S. 9.

[2]) 3. Bericht des Hygienischen Instituts Hamburg 1898—1899, S. 59, 1902, S. 15, 1903, S. 23 und Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes Altona 1904, S. 9.

[3]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1145.

Für Talg, Oleomargarin, Kunstspeisefett u. s. w. haben die abgelesenen Differenzen keine ohne weiteres erkennbare Bedeutung, für die Untersuchung von Ölen ist das Thermometer überhaupt nicht anwendbar.

Eine Prüfung des mit dem Spezialthermometer versehenen Refraktometers auf richtige Einstellung mit Hilfe der Normalflüssigkeit gestattet die bei etwa 30° C beginnende Skala des Thermometers zur Zeit noch nicht, da für Temperaturen von 30—40° C die Refraktometerwerte der Normalflüssigkeit anscheinend nicht ermittelt sind.

Auch für die unerläßliche periodische Prüfung des Thermometers selbst gibt es bislang noch keine Vorschrift. Eine solche ergibt sich allerdings ohne weiteres, wenn man auf die Grundlagen zurückgeht, nach welchen die Skala ausgearbeitet ist; sicherlich aber haben bislang nur vereinzelte Nahrungsmittelchemiker eine solche Prüfung vorgenommen. Da im täglichen Betriebe durch Stoß, plötzliches Erwärmen u. s. w. Veränderungen der Thermometer erfahrungsgemäß leicht eintreten, so ist der Mangel einer einfachen Vorschrift zur Prüfung recht schwerwiegend.

Das Spezialthermometer umfaßt die Temperaturen von 30 bis 40° C, sodaß der Quecksilberfaden bei der Normaltemperatur von 40° nicht in der Mitte, sondern am Ende der Skala steht. Der praktisch mit dem Instrument arbeitende Chemiker wird bestrebt sein, mit Hilfe der Reguliervorrichtungen das Instrument möglichst auf eine mittlere Temperatur einzustellen. Oft wird es vorkommen, daß der Faden bei schwankendem Gasdruck oder sonstigen Störungen dem tiefsten Punkt der Skala nahesteht, sodaß die Beobachtungen in der Regel bei etwa 35° C oft aber auch nahe bei 30° C ausgeführt werden. Dieser Umstand wäre ohne Bedeutung, wenn die Korrektion genügend genau wäre; diese beträgt für 1° C 0,55 Skalenteile. Nach der Gebrauchsanweisung ist dieser Faktor jedoch schwankend, z. B. für Butter etwa 0,53, für Margarine 0,56. Hefelmann[1]) nimmt für Schmalz den Faktor 0,575 an. Beckurts[2]) und Heiler fanden denselben für Butter zu 0,54 bis 0,58. Ich selbst fand bei sorgfältigster Arbeit für Temperaturen von 30 bis 40° folgende Werte:

Art der Fette	Refraktometerzahl bei 40° C	1° C Temperatur-Differenz entsprach Refraktometergraden		Anzahl der untersuchten Proben
		Schwankungen	Mittel	
Butterfett	43,5—44,9	0,52—0,55	0,534	5
Schweinefett, dänisches und amerikanisches	48,5—51,2	0,52—0,57	0,54	12
Kunstspeisefett	55,9	0,53—0,55	0,54	2
Oleomargarin	48,0—48,9	0,49—0,57	0,54	4

Hiernach kann eine erhebliche Abweichung von der Normaltemperatur Fehler bis zu 0,5 Einheiten bedingen, die man nicht mehr in den Kauf nehmen sollte. Ablesungen auf 0,1 Teilstrich und Festsetzungen von Grenzwerten auf Zehntelgrade sind daher wertlos. Man hat die Genauigkeit für eine gewisse Bequemlichkeit preisgegeben.

Ich glaube im vorstehenden gezeigt zu haben, daß das Spezialthermometer strengeren Anforderungen, wie sie zurzeit aus wissenschaftlichen und mit Rücksicht auf die Kontrolle der eingeführten Fette auch aus wirtschaftlichen Gründen zu stellen sind, nicht entspricht, man steht daher vor der Wahl, entweder ein neues Spezialthermometer zu konstruieren, das den gegenwärtig geltenden Anschauungen Rechnung

[1]) Vierteljahresschrift Nahrungs- und Genußmittel 1894, **9**, 343.

[2]) Ebendort 1895, **10**, 529.

trägt, oder zu dem gewöhnlichen Thermometer zurückzukehren. Ein heute zu konstruierendes Spezialthermometer müßte mehr Skalen besitzen, als man auf einem Thermometer anbringen kann. E. Baier[1]) hat, wie schon erwähnt, ein Spezialthermometer angegeben, welches außer der Wollny'schen Skala für Schmalz noch getrennte Skalen für Sommer- und Winterbutter enthält. Diese Trennung ist sicherlich durch die Verhältnisse geboten. Wollte man jedoch ähnlich für andere Fette verfahren, z. B. für Schmalz, so würde man für dieses Fett 4 Skalen ausarbeiten müssen und zwar 3 Skalen mit oberen Grenzen: 1. für deutsches, 2. für amerikanisches und 3. für dänisches und holländisches Schmalz, ferner 4. mehrere Skalen mit unteren Grenzen, welche die „auffallend" niedrigen Werte der Anweisung für jede Schmalzsorte darstellen müßten. Sollen refraktometrische Prüfungen überhaupt Wert besitzen, so müßten auch für Oleomargarin, Talg etc. Grenzwerte aufgestellt und berücksichtigt werden. Von einer ernstlichen Erörterung eines solchen Planes kann nicht die Rede sein, besonders da alle Grenzzahlen dem Wechsel unterworfen sind. Gerade gegenwärtig erfahren unsere Kenntnisse über die Beschaffenheit der Speisefette des Handels infolge der an den Grenzen ausgeübten Überwachung der Einfuhr eine beträchtliche Bereicherung und es ist für manche der bislang angenommenen Grenzzahlen eine Berichtigung zu erwarten.

Unter solchen Umständen ist es jedenfalls einfacher, mit einem einzigen Thermometer alle Fette nach bestimmten, für jedes Fett bekannten Grenzzahlen zu beurteilen, als der Verschiedenheit der Handelswaren und dem Wechsel der Anschauungen durch Konstruktion besonderer Skalen zu folgen.

Die Entscheidung muß daher zugunsten des gewöhnlichen Thermometers ausfallen und wir werden damit wieder einfache, klare, wissenschaftlich befriedigende Verhältnisse schaffen. In Erwägung dieser Umstände legt Ihnen der Ausschuß den am Schlusse unter Ia genannten Satz zur Beschlußfassung vor.

b) Reichert-Meißl'sche Zahl.

Die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl in ihrer älteren Form unter Verwendung von alkoholischer Kalilauge ist in den letzten Jahren verdrängt worden durch die Arbeitsweise von Leffmann-Beam, bei welcher konzentrierte wässerige Natronlauge und Glycerin zur Verseifung über freier Flamme angewendet werden. Dieses Verfahren hat den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit, da ein Abdampfen von Alkohol nicht erforderlich ist, auch die Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Analytiker lassen nichts zu wünschen übrig. Wird genügend reines Glycerin verwendet, so ist auch die Korrektur für den blinden Versuch nur unerheblich. Die amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten aus dem Jahre 1897 führt beide Verfahren noch als gleichberechtigt nebeneinander an. Soweit mir bekannt ist, wird jedoch nach dem älteren Verfahren nur noch in wenigen Untersuchungsanstalten gearbeitet, das Glycerin-Natronlaugeverfahren dagegen hat sich überall, wo es angewendet wurde, ausgezeichnet bewährt. Im Interesse eines gleichmäßigen Ausfalls der Resultate wird Ihnen hiermit vorgeschlagen, sich für die Anwendung ausschließlich des Glycerin-Natronlaugeverfahrens zu erklären. Hiermit würde auch das kombinierte Verfahren von Bremer, so wertvoll es sonst sein mag, in den Hintergrund treten und die Verseifungszahl müßte getrennt bestimmt werden. Der Ausschuß empfiehlt Ihnen daher den unter Ib genannten Vorschlag anzunehmen.

c) Jodzahl.

Die „Vereinbarungen" enthalten die Angabe, daß zur Herstellung einer Kaliumbichromatlösung zur Titerstellung der Thiosulfatlösung nach Volhard 3,874 g

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1145.

Kaliumbichromat zu einem Liter gelöst werden soll. Diese letztere Zahl ist unter Zugrundelegung der älteren Atomgewichte berechnet worden. Die amtliche Anweisung von 1897 enthält die Zahl 3,870. Berechnet man jedoch die Zahl mit Hilfe der neuen Atomgewichte der internationalen Atomgewichtskommission von 1905, so ergibt sich die Zahl 3,8666 nebst einigen Einheiten der fünften Dezimale. Es ist natürlich gleichgültig, ob man das System O = 16 oder H = 1 zugrunde legt, da einer bestimmten Menge Jod ja auch eine bestimmte Menge Bichromat entsprechen muß. Die freie Vereinigung braucht also nicht aus diesem Anlaß zu der Frage Stellung zu nehmen, für welches der beiden Systeme sie sich entscheiden wolle. Es wird Ihnen daher der Vorschlag unter I c unterbreitet.

d) Nachweis von Phytosterin.

Durch die Arbeiten zahlreicher Forscher war das Vorkommen von Cholesterin im Tierkörper und von Phytosterin in Pflanzenteilen nachgewiesen worden. E. Salkowski[1]) war der erste, welcher diesen Gegenstand von analytischen Gesichtspunkten aus behandelte. Er stellte im Jahre 1887 fest, daß unter den unverseifbaren Bestandteilen der tierischen Fette sich im allgemeinen Cholesterin vorfand, daß dagegen pflanzliche Fette im allgemeinen einen dem Cholesterin isomeren Körper, das Phytosterin, enthielten. Es war ihm möglich, diese Körper durch Krystallformen und Höhe des Schmelzpunktes voneinander zu unterscheiden und er begründete zum ersten Male hierauf ein Verfahren zum Nachweise von pflanzlichen Fetten in tierischen. So wertvoll diese Erkenntnis zunächt war, so schwierig gestaltete sich die Anwendung des Verfahrens auf praktische Fälle. Auch ermangelte es noch der genügenden Sicherheit der Grundlage. So nahm z. B. E. Salkowski noch an, daß Butterfett Phytosterin enthalte, Olivenöl dagegen Cholesterin. Immerhin war es Salkowski bereits nach diesem Verfahren möglich, die Verfälschung von Lebertran durch pflanzliche Öle nachzuweisen. Zehn Jahre später wendete sich A. Bömer dem Studium dieser Frage zu. Durch umfassende Untersuchungen gelang es ihm, die von Salkowski geschaffenen Grundlagen zu erweitern, besonders durch die Untersuchung der Krystallformen des Cholesterins und des Phytosterins eine sichere Unterscheidung dieser Körper nicht nur in reinem Zustande, sondern auch in Gemischen zu ermöglichen. Es glückte ihm ferner, die von Salkowski angegebene Art der Isolierung der beiden Begleitkörper der Fette so wesentlich zu verbessern, daß alle früheren Schwierigkeiten auch in diesem Punkte gehoben erschienen.

Durch diese Arbeiten[2]) hatte das Verfahren zum Nachweise von pflanzlichem Fett in tierischem nunmehr eine sichere Grundlage erhalten. Es war für den geübten Analytiker ein Leichtes, z. B. einen Zusatz von einigen Prozenten Baumwollsamenöl zum Schmalz unter günstigen Umständen mit voller Sicherheit nachzuweisen. Immerhin hatte auch dieses Verfahren, wie Bömer selbst zugibt, noch Mängel. Zunächst besitzt nicht jeder Analytiker die Fähigkeit, Krystallformen richtig zu beurteilen, außerdem konnte gegen die Bestimmung des Schmelzpunktes bei niedrigem Ausfall desselben immer noch der Einwand erhoben werden, daß nicht die Gegenwart von Phytosterin, sondern irgend welche nebensächliche Verunreinigungen die Ursache bildeten. Einige Jahre später teilte uns Bömer[3]) eine neue Abänderung seines Verfahrens mit, welche zugleich eine wesentliche Verschärfung bedeutete. Er hatte gefunden, daß bei der Überführung von Cholesterin und Phytosterin in ihre Essigsäureester der Ester des Cholesterins bei 114—115,5° (korrig.), der des Phytosterins aus

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 557.

[2]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 21—49 und 82—96.

[3]) Diese Zeitschrift 1901, 4, 1070—1094.

verschiedenen Pflanzenölen dagegen erst bei 126—137° C (korrig.) schmilzt. Krystallisiert man die reinen Essigsäureester aus Alkohol um, so tritt eine Änderung des Schmelzpunktes im Einklang mit allen bisherigen Verfahren nicht ein; wird jedoch ein Gemisch der Essigsäureester des Cholesterins und Phytosterins diesem Verfahren unterworfen, so erfolgt ein ständiges Ansteigen des Schmelzpunktes, da der höher schmelzende Essigsäureester des Phytosterins schwerer löslich ist als der des Cholesterins. Aus seinen höchst mühsamen und umfassenden Untersuchungen konnte Bömer zuversichtlich den Schluß ziehen, daß, wenn das letzte Krystallisationsprodukt einen Schmelzpunkt von 117° besitzt oder überschreitet, die Gegenwart pflanzlicher Fette mit Sicherheit erwiesen ist. Er bezeichnete dieses Verfahren als das Phytosterinacetat-Verfahren. Dieses Verfahren bedeutet gegenüber dem älteren Phytosterin-Verfahren einen ganz erheblichen Fortschritt. Die Verschärfung des Nachweises geht so weit, daß schon etwa 1% Baumwollsamenöl im Schweineschmalz nachweisbar ist. Dazu ist der Analytiker nicht genötigt, Krystallformen zu beurteilen, sondern er hat lediglich den Schmelzpunkt der isolierten Krystallisationsprodukte festzustellen.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, hier in die Erörterung aller Einzelheiten dieses so wertvollen Verfahrens einzutreten. Nur erscheint es mir nach den Erfahrungen, welche von uns im Laufe der letzten Jahre anläßlich der Kontrolle der eingeführten Fette gemacht sind, erforderlich die Frage zu berühren, ob die Fütterung der Tiere mit stark pflanzenölhaltigen Futtermitteln von Einfluß auf das Ergebnis des Phytosterinacetat-Verfahrens sein kann.

Es liegen mehrere direkte Versuche vor, nach denen Phytosterin bei starker Fütterung von baumwollsamenölhaltigen Futtermitteln nicht in solchen Mengen in das Fett übergeht, daß das Phytosterin nach dem älteren Verfahren nachweisbar wäre (C. Virchow[1]).

Nach dem Phytosterinacetat-Verfahren hat Bömer[2]) selbst eine Reihe von Butterproben geprüft, welche von Kühen herstammten, die stark mit Sesamöl, Kokosöl, Mandelöl gefüttert worden waren. In keinem dieser Fälle konnte eine Andeutung der Gegenwart von Phytosterin erhalten werden. Bömer weist ferner darauf hin, daß mit Ausnahme des Fleischfuttermehles und der Milch alle übrigen Futtermittel unserer Haustiere pflanzlichen Ursprungs sind und somit alle Phytosterin enthalten, und zwar ist das Fett dieser Futtermittel verhältnismäßig reicher an Phytosterin als das Fett der Ölsamen. Säugetiere, Vögel und Fische erzeugen trotzdem ohne Ausnahme ein Fett mit Cholesterin von durchaus übereinstimmenden Eigenschaften.

Zahlreiche praktische Beobachtungen sprechen ebenfalls gegen die Annahme eines Einflusses der Fütterung. In Nordamerika werden die Schweine, aus denen das nach Deutschland eingeführte Schmalz gewonnen wird, stets reichlich mit Mais, welcher bis 8% Maisöl enthält, gefüttert und es ist bekannt, daß die weiche ölige Beschaffenheit des amerikanischen Schmalzes im wesentlichen auf die Fütterung mit Mais zurückzuführen ist. Nach allem was wir über das Maisöl wissen, dürfte der im Maisöl vorkommende Alkohol ebenfalls Phytosterin sein. Jedenfalls verhält sich sein Essigsäureester entsprechend dem des Phytosterins. Trotzdem ist noch niemals in derartigem Schmalz, wenn es nicht schon durch die Reaktion nach Halphen eines Gehaltes von Baumwollsamenöl verdächtig war, Phytosterin nach der verschärften Methode nachgewiesen worden. Somit widerspricht keine Tatsache der Annahme, daß Phytosterin selbst unter außergewöhnlich ungünstigen Umständen in das tierische Fett nicht übergeht. Vielleicht läßt sich die bei strengster Kritik immerhin noch erkennbare Lücke — Fütterungsversuche an Schweinen mit pflanzlichen Ölen und Untersuchung des Fettes nach dem Acetat-Verfahren — einmal gelegentlich ausfüllen.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 559.

[2]) Diese Zeitschrift 1902, **5**, 1018.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß auch solche Versuche die Zuverlässigkeit des Phytosterinacetat-Verfahrens bestätigen würden [1]).

Ohne Bedenken kann Ihnen der Ausschuß daher das Phytosterinacetat-Verfahren, welches mit Recht in der neuen amtlichen Anweisung der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz Platz gefunden hat, zum Nachweise von pflanzlichen Fetten in tierischen in den unter 1d angeführten Sätzen zur Annahme empfehlen.

e) Reaktion auf Baumwollsamenöl.

Bis vor wenigen Jahren mußten sich die Nahrungsmittel-Chemiker mit der Reaktion von Bechi begnügen, deren Unvollkommenheiten im Laufe der Zeit deutlich genug hervorgetreten waren. Zu Ende der 90-er Jahre wurde die Reaktion von Halphen bekannt, welche darin besteht, daß man die zu untersuchenden Fette mit einem Gemisch erhitzt, welches Amylalkohol und eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff enthält. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl entstehen prächtige rosa- bis kirschrote Färbungen. Diese Reaktion ist von einer außerordentlichen Empfindlichkeit, sodaß z. B. noch die Gegenwart von 1 % Baumwollsamenöl im Schmalz zweifellos zu erkennen ist. Der Wert dieser Reaktion wird jedoch etwas durch den Umstand herabgedrückt, daß der Körper des Baumwollsamenöles, welcher der Träger der Reaktion ist, bei der Fütterung von Tieren mit Baumwollsamenmehl bezw. baumwollsamenölhaltigen Futtermitteln in das Körperfett sowohl als auch in das Milchfett übergeht. Es ist zweifellos nachgewiesen, daß Schmalz [2]) von Schweinen und Butter [3]) aus der Milch von Kühen nach Fütterung der Tiere mit baumwollsamenölhaltigen Futtermitteln diese Reaktion in ausgeprägtester Weise liefern. Auch Rindertalg zeigt unter ähnlichen Umständen schwache Reaktionen, wie aus unseren eigenen Beobachtungen hervorzugehen scheint. Nichtsdestoweniger muß diese Reaktion gegenwärtig zu den brauchbarsten gezählt werden, welche wir besitzen. In der Regel ist sie es allein, die uns die Gegenwart von Baumwollsamenöl in dem amerikanischen Schmalz zuerst ankündigt. Der Einfluß der Fütterung mit Baumwollsamenöl scheint bei dem amerikanischen Schmalz, wenn überhaupt eine solche Fütterung stattfindet, kaum ins Gewicht zu fallen, denn bei der hier in Hamburg ausgeübten Kontrolle des amerikanischen Schmalzes geben von tausenden von Proben nur wenige diese Reaktion in schwachem Maße. In fast allen diesen Fällen aber gelingt es, Phytosterin, mithin einen Zusatz von pflanzlichem Öl, nachzuweisen, sodaß es wohl sicher ist, daß in den weitaus meisten Fällen dieser Art ein Einfluß der Fütterung außer Betracht kommt, immerhin muß mit der entfernten Möglichkeit gerechnet werden.

Im Einklang mit den in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz enthaltenen neuen Anweisungen zur Untersuchung von Schmalz auf Baumwollsamenöl, empfiehlt der Ausschuß Ihnen die Reaktion von Bechi fallen zu lassen und auch hier die obige Reaktion von Halphen einzuführen.

---

[1]) Fütterungsversuche, welche in Hamburg an mehreren Schweinen inzwischen angestellt worden sind, haben ergeben, daß selbst fünfmonatliche Fütterung mit baumwollsamenmehlhaltigem Futter ein Fett erzeugt, in welchem Phytosterin nach dem Acetat-Verfahren nicht nachweisbar ist. In Bestätigung der nachstehend aufgeführten Versuche trat die Reaktion nach Halphen sehr stark auf. Eingehendere Mitteilungen werden folgen.

[2]) Vergl. Soltsien, Zeitschr. öffentl. Chem. 1901, **7**, 140; Langfurth, Zeitschr. angew. Chem. 1901, 684; E. Fulmer, Journ. Americ. chem. Soc. 1904, **26**, 837; diese Zeitschrift 1905, **9**, 177; A. D. Emmelt und H. S. Grindley, Journ. Americ. chem. Soc. 1905, **27**, 263; diese Zeitschrift 1905, **9**, 735.

[3]) Vergl. Thorpe, Analyst 1898, **23**, 255, B. Sjollema und J. E. Tulleken, diese Zeitschrift 1902, **5**, 914 und A. J. Swaving, diese Zeitschrift 1903, **6**, 97.

f) Reaktion auf Sesamöl.

Reaktion mit Furfurol und Salzsäure. Der Nachweis des Sesamöls verdient ein um so größeres Interesse, als Sesamöl gemäß den gesetzlichen Vorschriften der Margarine bei der Herstellung zugesetzt werden muß, um ihre Erkennbarkeit zu erleichtern. Seit vielen Jahren bedienen wir uns zum Nachweise des Sesamöls der Reaktion von Baudouin und zwar, indem an Stelle von Zucker auf Vorschlag von Villavecchia und Fabris Furfurol angewendet wird. Die außerordentliche Empfindlichkeit dieser Reaktion ist zur Genüge bekannt; es dürfte jedoch hier zu erörtern sein, ob auch ihre Zuverlässigkeit ausreichend ist. Besonders ist die Frage von großer Bedeutung, ob der Träger der Reaktion bei der Fütterung von Kühen mit sesamölhaltigen Futtermitteln in das Milchfett soweit übergeht, daß es mit Furfurol und konzentrierter Salzsäure eine Rotfärbung liefert. Diese Frage ist Anlaß zu einer großen Anzahl von Fütterungsversuchen gewesen und die einschlägige Literatur der Jahre 1897 bis 1900 ist voll gewesen von ausführlichen und scharfen Erörterungen dieser Frage. Es kann nicht meine Aufgabe sein, Ihnen den Streit in allen seinen Einzelheiten vor Augen zu führen. Ich beschränke mich darauf, festzustellen, daß eine Reihe von sorgfältig angestellten Versuchen völlig negativ verlaufen ist, daß aber auch andererseits Stimmen von einwandfreien Beobachtern nicht fehlen, welche zu einer Bejahung dieser Frage gelangt sind. Ich nenne Ihnen nur die Namen Baumert und Falke, Thorpe, Ramm und Mintrop, Weigmann einerseits und Backhaus, Scheibe, Vieth, Siegfeld und Utz andererseits und Sie werden mir Recht geben, daß man immerhin die Möglichkeit eines gelegentlichen Überganges des reagierenden Körpers in das Butterfett, wenn auch nur in geringen Mengen, für möglich wird erklären müssen. Es soll hiermit nicht gesagt sein, daß die Vorschrift der amtlichen Anweisung zur Prüfung von Butter auf einen etwaigen Gehalt an Sesamöl aufzuheben ist. Es kann sich nach den Angaben der in bejahendem Sinne sich äußernden Autoren nur um sehr schwache Reaktionen handeln, welche ein vorsichtiger Nahrungsmittel-Chemiker, der dazu noch den Einfluß der Gegenwart etwaiger Farbstoffe berücksichtigen wird, nicht für beweisend erachten würde. In Zweifelsfällen wird es sich empfehlen, das Phytosterinacetat-Verfahren zur Entscheidung heranzuziehen.

Eine bekannte Tatsache ist es, daß zweifellos reine Olivenöle, welche kein Sesamöl enthalten, die Reaktion in mäßiger Stärke liefern. Ich kann es aus eigenen Erfahrungen an einem aus italienischen Oliven selbst gepreßten Öle bestätigen. Inwieweit die Angaben der Literatur, daß die aus solchen Ölen hergestellten Fettsäuren die Reaktion nicht liefern sollen, zuverlässig sind, scheint mir noch der Nachprüfung bedürftig.

Reaktion mit Zinnchlorür (Bettendorf's Reagens nach Soltsien). Eine wertvolle Ergänzung der obigen Reaktion bildet die Zinnchlorür-Reaktion von Soltsien. Diese Reaktion steht in ihrer Empfindlichkeit vielleicht der ersteren etwas nach. Sie besitzt jedoch die sehr schätzenswerte Eigenschaft, daß sie bei Gegenwart fremder Farbstoffe, z. B. gewisser Teerfarbstoffe, nicht den Eintritt einer Sesamölreaktion vortäuschen kann, es werden vielmehr infolge der Einwirkung des Reagenses fremde Farbstoffe zerstört und entfernt.

Nach den Angaben des Urhebers der Reaktion reagieren Olivenöle, welche die Reaktion nach Baudouin geben, nicht mit Zinnchlorür. Zweckmäßig wird man beide Reaktionen in allen zweifelhaften Fällen nebeneinander anwenden.

g) Reaktion nach Welmans.

Bei näherer Prüfung dieser in früheren Jahren als allgemeine Reaktion auf Pflanzenöle betrachteten Reaktion hat sich herausgestellt, daß dieselbe hinsichtlich

ihrer Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit nicht den gegenwärtig zu stellenden Anforderungen entspricht. Es gibt vielfach Pflanzenöle, z. B. Baumwollsamenöl im Handel, auf welche das Reagens — Phosphormolybdänsäure — gar nicht einwirkt. Andererseits ist von vielen Seiten die Beobachtung gemacht worden, daß Talg und Oleomargarin diese Reaktion in ausgeprägter Weise liefern. Die Anwendung dieser Reaktion kann daher zurzeit nicht mehr empfohlen werden.

II. Butter.

a) Brechungsvermögen.

Nach unseren gegenwärtigen Erfahrungen können wir der Bestimmung des Brechungsvermögens, d. h. der Refraktometerzahl des Butterfettes nicht mehr diejenige Bedeutung beilegen, welche sie zurzeit der Ausarbeitung der „Vereinbarungen" hatte. Schon oben in dem Abschnitt „Allgemeine Untersuchungsmethoden" ist bemerkt worden, daß das Refraktometer in Verbindung mit dem Spezialthermometer einen Wert für die Sonderung verdächtiger von unverdächtigen Proben zurzeit nicht mehr besitzt, da nachgewiesen ist, daß die Refraktometerzahl norddeutscher Butter in den Herbstmonaten in der Mehrzahl der Fälle über der dem Spezialthermometer zugrunde liegenden Norm liegt. Diesem Umstande könnte man Rechnung tragen, indem man in den verschiedenen Jahreszeiten verschiedene Grenzwerte für das Butterfett annimmt, oder wie Baier[1]) verschiedene Spezialthermometer konstruiert. Es dürfte jedoch nicht leicht sein, zu entscheiden, an welchem Tage der Übergang von einer zur anderen Grenzzahl zu erfolgen hätte, man muß auch mit der Tatsache rechnen, daß Butter vielfach in Zeiten der Überproduktion zurückgestellt wird und erst späterhin in den Handel kommt. Es würde schließlich nicht unmöglich sein, bei der Beurteilung allen diesen Umständen Rechnung zu tragen, aber es ist in den letzten Jahren ein neues Mittel zur Verfälschung von Butter angewendet worden, nämlich das Kokosfett, dessen Gegenwart alle die Bestrebungen, verdächtige von unverdächtigen Proben mit Hilfe des Refraktometers zu sondern, vereitelt. Kokosfett besitzt eine um etwa acht Einheiten niedrigere Refraktometerzahl als Butterfett, daher müssen Zusätze von Kokosfett die Refraktometerzahl des Butterfettes herunterdrücken und ein so verfälschtes Fett nach der Vorprüfung als unverdächtig erscheinen lassen. Solange man also mit dem Zusatze von Kokosfett zu rechnen hat, ist die Anwendung des Refraktometers zur Vorprüfung nur noch von untergeordneter Bedeutung. Nichtsdestoweniger hat die Untersuchung der Butter mit dem Refraktometer in Verbindung mit den anderen Untersuchungsverfahren einen nicht zu unterschätzenden Wert, da gerade in der Erniedrigung der Refraktometerzahl die Gegenwart von Kokosfett sich schon andeutet. Diese Auffassung der Sachlage findet ihren Ausdruck in IIa der Abänderungsvorschläge.

b) Nachweis von Kokosfett.

Wie schon erwähnt, hat das Kokosfett in den letzten Jahren in verschiedenen Städten Deutschlands eine nicht unwesentliche Rolle als Mittel zur Verfälschung von Butter gespielt. Wenn auch einstweilen durch das energische Eingreifen der Nahrungsmittel-Untersuchungsämter und der Gerichte derartige Verfälschungen aufgehört haben oder doch seltener geworden sind, so muß man mit einem Wiederauftreten derselben dennoch rechnen und es ist entschieden ein Bedürfnis nach Klarheit über den Wert der einzelnen Verfahren zum Nachweise von Kokosfett in der Butter vor-

---

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1145.

handen. Es wird für die Verständigung dieser Frage von Nutzen sein, wenn wir uns die hauptsächlichsten Unterschiede in der Zusammensetzung des Butterfettes und des Kokosfettes nochmals vor Augen führen.

	Butterfett	Kokosfett
Refraktometerzahl bei 40° C	41—46	36—37
Reichert-Meißl'sche Zahl	24—32	6—8
Verseifungszahl	220—235	250—265
Jodzahl	25—40	8—10
Mittleres Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren	95—100	132—157
Mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren	um 260	um 210
Neue Butterzahl	1,5—3,0	16,8—17,8
Der unverseifbare Anteil enthält	Cholesterin	Phytosterin

Schon von jeher hatte der Analytiker es gewissermaßen im Gefühl, daß eine Beziehung zwischen der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Verseifungszahl besteht. Er war gewohnt bei seinen Butteruntersuchungen als Verseifungszahl etwa einen um 200 Einheiten höher liegenden Wert zu finden als die Reichert-Meißl'sche Zahl betrug. Eine nähere Begründung dieses Verhältnisses ist bislang noch nicht versucht worden, auch fehlt es an umfangreicheren Untersuchungen, innerhalb welcher Grenzen hier Schwankungen vorkommen können. Juckenack und Pasternack[1]) drücken dieses Verhältnis aus, indem sie den Wert: Reichert-Meißl'sche Zahl minus (Verseifungszahl minus 200) als „Differenz" bezeichnen. Dieser Wert muß negativ sein, sobald Kokosfett mit einer Differenz von etwa 37 in beträchtlichem Maße der Butter zugesetzt ist. Als Schwankungen für diese Differenz geben die Verfasser die Werte zwischen + 4,25 und — 3,5 an, im ganzen also etwa zu 8 Einheiten. Die so ermittelten Grenzen sind nach meinen Erfahrungen jedoch weiter und ich komme später auf diesen Punkt zurück.

Die Art und Weise, durch ein einfaches arithmetisches Operieren mit den Zahlen, entweder durch Abzug der Reichert-Meißl'schen Zahl von der Verseifungszahl oder auf dem von Juckenack gewählten Umwege eine Grenzzahl zu erhalten, nach welcher die Gegenwart von Kokosfett in der Butter zu erkennen wäre, hat entschieden etwas Mechanisches. Ich habe schon im Jahre 1898 einen Versuch gemacht, den inneren Zusammenhang dieser Verhältnisse zu erkennen und durch ein einfaches Berechnungsverfahren auszudrücken. Die diesbezüglichen Überlegungen und Berechnungen wurden damals nicht veröffentlicht, einerseits, weil ein Zusatz von Kokosfett damals kaum in Frage kam, andererseits, weil auch die auf gleich zu erörternde Weise angestellten Berechnungen zu der Erkenntnis führten, daß von der Gewinnung einer einigermaßen unveränderlichen Grenzzahl nicht die Rede sein konnte. Ich berechnete damals aus der Reichert-Meißl'schen Zahl die Anzahl von mg Kalihydrat, welche die aus 1 g herstammenden flüchtigen durch die Titration ermittelten Fettsäuren zur Sättigung verbrauchen. Den erhaltenen Wert zog ich von der Verseifungszahl ab und erhielt in dem Überschuß somit diejenige Menge Kalihydrat, welche erforderlich ist, um die bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl nichttitrierten Fettsäuren aus 1 g Butterfett abzusättigen, also gewissermaßen eine Verseifungszahl für die nichtflüchtigen und schwerflüchtigen beziehungsweise schwerlöslichen Fettsäuren.

Die Umrechnung gestaltet sich einfach. Da 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali 5,6 mg Kalihydrat entspricht, so gibt die Reichert-Meißl'sche Zahl multipliziert mit 5,6 die zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Butterfett erforderliche Menge Kalihydrat an. Für 1 g beträgt der gesuchte Wert mithin R.-M.-Z. $\times$ 5,6 : 5 =

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 193.

R.-M.-Z. × 1,12. Der gesuchte Wert für die nichtflüchtigen bezw. schwerlöslichen Säuren ist somit Verseifungszahl minus Reichert-Meißl'sche Zahl × 1,12. Dieser Wert liegt bei reinem Butterfett in der Regel zwischen 193 und 200, er kann aber auch auf 190 sinken und bis zu 205 ansteigen. Der entsprechende Wert für Kokosfett liegt bei etwa 250 und muß natürlich hier je nach der Bearbeitung des Kokosfettes schwanken. Ich habe diese Verhältnisse eingehender an einem Material geprüft, welches in unserem Institut in den Jahren 1897 bis 1899 gewonnen wurde. Nicht lange vor dieser Zeit war von England aus wiederholt die aus Deutschland dort eingeführte Butter für verfälscht beziehungsweise verdächtig erklärt worden; mit welchem Rechte, mag hier unerörtert bleiben. Die Folge davon war jedoch, daß die hiesigen Butterexporteure sich einer freiwilligen Kontrolle bei der Ausfuhr ihrer Butter nach England unterwarfen [1]). Es wurden daraufhin eine Zeitlang aus den nach England ausgeführten Sendungen Butterproben entnommen und von unserem Institute mit besonderer Sorgfalt untersucht, da wir stets mit der Möglichkeit einer Beanstandung von englischer Seite zu rechnen hatten. Die Reichert-Meißl'sche Zahl wurde bis Mitte 1898 unter Verwendung von alkoholischer Kalilauge bestimmt, späterhin wurden beide Verfahren nebeneinander angewendet. Es kamen so in den Jahren 1897 bis 1899 etwa 180 Butterproben zur Untersuchung, von denen die Hauptmasse aus dem Jahre 1898 stammte.

Ich wähle dieses Material zu meinen Erläuterungen aus dem Grunde, weil für die Jahre 1897 und 1898 die Wahrscheinlichkeit des Kokosfettzusatzes eine äußerst geringe ist. Außerdem bemerke ich noch, daß nur eine geringe Anzahl der untersuchten Proben sogenannte Packbutter war, der überwiegende Teil war unverdächtige Meiereibutter, sowohl nach der Person der hiesigen Exporteure zu urteilen, als auch nach ihrer Herkunft. Auch die auffallenden Befunde beziehen sich auf derartige durchaus unverdächtige Butter. Es dürfte auch für die Zukunft eine eingehende Zusammenstellung der gefundenen Werte nicht ohne Interesse sein.

I. Butter des Hamburgischen Handels in den Jahren 1897—1899.

Reichert-Meißl'sche Zahl	Verbrauch von Milligr. Kalihydrat zur Sättigung der nichtflüchtigen bezw. schwerlöslichen Fettsäuren aus 1 g Butterfett (Vers.-Zahl — R.-M.-Z. × 1,12)													
	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205
22,0—23,0	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23,1—24,0	—	1	2	2	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
24,1—25,0	—	2	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25,1—26,0	—	—	3	4	1	—	—	1	—	—	—	—	—	1 [2])	—
26,1—27,0	—	—	4	2	—	1	—	—	1	1	—	—	—	—	—
27,1—28,0	(190,5)	1	—	3	3	3	1	4	—	1	—	1	—	—	—
28,1—29,0	(190,5)	3	1	—	1	1	2	—	—	—	1	1	—	(1?) [3])	—
29,1—30,0	—	1	1	2	4	6	5	3	2	5	2	—	—	(1?) [3])	—
30,1—31,0	—	—	2	—	4	8	4	8	3	6	—	1	1	—	—
31,1—32,0	1	1	1	3	10	6	8	4	—	—	—	—	—	—	—
32,1—33,0	—	—	3	3	1	2	1	1	2	—	—	—	—	—	1
33,1—34,0	—	—	—	—	4	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—

[1]) 3. Bericht des Hygienischen Instituts Hamburg S. 29.

[2]) Doppelt bestimmt.

[3]) Nur einmal bestimmt.

Unsere Zusammenstellung ergibt, daß die Schwankungen in der Zahl für die nichtflüchtigen Fettsäuren sehr beträchtliche sind, jedoch erkennen wir andererseits auch, daß hohe Zahlen vorzugsweise bei Butter mit hoher Reichert-Meißl'scher Zahl vorkommen, bei niedriger jedoch ganz vereinzelt sind. Man würde somit nach dem Beispiel von Polenske für steigende Reichert-Meißl'sche Zahlen steigende Grenzwerte für unsere Sättigungszahl für die nichtflüchtigen Fettsäuren zugrunde legen können. Es erscheint mir wünschenswert, durch möglichst sorgfältige Untersuchungen die Grenzen der Schwankungen dieser Zahl weiter zu ermitteln.

Juckenack und Pasternack[1]) haben eine direkte Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren in die Reihe der Fettuntersuchungs-Methoden einzuführen gesucht. Wie aus der Zusammenstellung am Eingang dieses Abschnittes zu ersehen ist, muß der Zusatz von Kokosfett diesen Wert herunterdrücken. Dieselben Autoren haben auf Grund der Untersuchung von R. Henriques, Juckenack sowie des Berichterstatters auch die Heranziehung des Molekulargewichtes der flüchtigen Fettsäuren vorgeschlagen. Ich bin wohl der erste gewesen, der das Molekulargewicht der flüchtigen Säuren des Kokosfettes bestimmt und die Erwartung ausgesprochen hat, daß ein erheblicher Zusatz von Kokosfett zum Butterfett sich besonders durch die Erhöhung des Molekulargewichtes der flüchtigen Säuren des Gemisches anzeigen würde[2]). Juckenack und Pasternack haben diese Fragen nunmehr verfolgt und sind zu dem gleichen Ergebnis gekommen. Es würde meines Erachtens von großem Werte sein, diese Verhältnisse näher zu erforschen, jedoch kann man schon jetzt sagen — und es ist bereits für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren experimentell festgestellt —, daß die Erwartung von Juckenack und Pasternack, diese Werte würden eine leidliche Konstanz besitzen, sich nicht erfüllen wird.

Ein auf anderer Grundlage ruhendes Verfahren zum Nachweise von Kokosfett hat im vorigen Jahre E. Polenske[3]) mitgeteilt. Es soll an dieser Stelle davon abgesehen werden, die auf ähnlicher Grundlage beruhenden Verfahren von Reychler, Wauters, van Leent, Müntz und Coudon[4]) näher zu erörtern, da keines derselben so gründlich durchgearbeitet ist, wie das von Polenske. Dasselbe besteht darin, daß bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl die flüchtigen Fettsäuren in einem Apparate von ganz bestimmten Ausmessungen unter bestimmten Umständen abdestilliert werden. Die in das Destillat übergehenden bezw. im Kühler haftenden schwerflüchtigen und schwerlöslichen Fettsäuren werden durch Filtration abgeschieden und durch Titration bestimmt. Die erhaltene Zahl ist die „Neue Butterzahl". Bei reiner Butter steigt die „Neue Butterzahl" mit der Reichert-Meißl'schen Zahl, sodaß für einen bestimmten Wert der Reichert-Meißl'schen Zahl auch annähernd bestimmte „Neue Butterzahlen" vorhanden sind. Für Butter mit Reichert-Meißl'schen Zahlen von 20—30 beträgt die „Neue Butterzahl" 1,3 bis 3,0 während Kokosfett Zahlen von 16,8—17,8 aufweist. Ein Zusatz von Kokosfett macht sich daher durch Erhöhung der „Neuen Butterzahl" kenntlich. Es läßt sich sogar annähernd die Menge des zugesetzten Kokosfettes bestimmen.

Bislang sind über den Wert dieses Verfahrens nur günstige Urteile in die Öffentlichkeit gekommen und es hat den Anschein, daß dasselbe mit der erforderlichen Schärfe eine große Sicherheit verbindet. Aber auch hier kann ich nicht verschweigen, daß zu einem absoluten Vertrauen Nachprüfungen desselben an abnormen Butterproben ausstehen und zwar solchen, welche im Verhältnis zur Reichert-Meißl'schen Zahl übernormale Verseifungszahlen besitzen. Daß derartige Butter tatsächlich erzeugt wird,

---

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 193.

[2]) Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie 1898, 5, 195.

[3]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1904, 20, 545.

[4]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 41.

kann nach meinen obigen Mitteilungen keinem Zweifel unterliegen. Solche Butter muß z. B. dann entstehen, wenn Kokosfett verfüttert wird, wie Baumert und Falke[1]) nachgewiesen haben. Bei den Fütterungsversuchen dieser Forscher wurden in der Periode ohne Fett sowie in der der Sesamöl-Periode folgenden Kokosfett-Periode Butterfette erhalten, welche die folgende Zusammensetzung zeigten:

	I Periode ohne Fett	II Kokosfettperiode
Refraktometerzahl	+1,7	—0,5
Verseifungszahl	222	237
Reichert-Meißl'sche Zahl .	31,0	20,0
Jodzahl	44,3	37,1

Wir haben in der Butter aus der Periode I ein Fett vor uns, welches abnorm insofern zusammengesetzt ist, als hier die Verseifungszahl auffallend niedrig gegenüber der Reichert-Meißl'schen Zahl ist. Die Juckenack'sche „Differenz" würde + 7 betragen, die Sättigungszahl für die nichtflüchtigen schwerlöslichen Säuren 189,3. Die Fütterung mit Kokosfett dagegen hat das Bild von Grund aus geändert. Wir haben in diesem Fett das typische Bild eines mit Kokosfett vermischten Butterfettes. Die Differenz der Verseifungszahl und der Reichert-Meißl'schen Zahl beträgt hier 217, die Differenz nach Juckenack und Pasternack —17, die nach meiner Berechnungsweise erhaltene Zahl 214,6. Nach diesen Feststellungen erscheint es nicht ausgeschlossen, daß derartige Butter in jeder Hinsicht abnorme Werte, auch nach dem Polenske'schen Verfahren, liefern kann und ich halte es im Interesse der Sicherung unserer Grundlagen für die Beurteilung des Butterfettes für durchaus wünschenswert, nachzuprüfen, ob auch — abgesehen von Fütterungsversuchen — abnorme Butter[2]) in diesem Sinne vorkommen kann.

Es erscheint naheliegend, den Nachweis des Kokosfettes durch den Nachweis des Phytosterins zu erbringen. Da aber einerseits Kokosfett verhältnismäßig arm an Phytosterin ist und durch besondere Behandlung zum Zwecke der Reinigung noch weiter von diesem Körper befreit werden kann, so ist bislang der Nachweis des Phytosterins bei mäßigen Zusätzen in der Praxis nicht immer gelungen, immerhin sollte diese Untersuchung im Zweifelsfalle nicht versäumt werden.

An dieser Stellt sei darauf aufmerksam gemacht, daß im Hinblick auf die Verwendung von Kokosfett zur Herstellung von Margarine eine Prüfung der obigen Verfahren zum Nachweise des Kokosfettes bei Gegenwart der zulässigen Mengen von Butterfett und der Besitz eines Verfahrens zur Bestimmung der Menge des letzteren wünschenswert wäre.

c) Beurteilung hinsichtlich des Fett- und Wassergehaltes.

Diese früher vielumstrittene Frage, welche manche Untersuchungsämter in dem Kampfe gegen die Packbutter einen großen Teil ihrer besten Kraft einzusetzen zwang, ist nunmehr durch die „Bekanntmachung betreffend den Fett- und Wassergehalt der Butter vom 1. März 1902" zu § 11 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 endgültig entschieden. Die auf Grund dieser Bestimmungen ausgeübte Kontrolle hat gezeigt, wie

[1]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 665.

[2]) Lührig teilt in dem Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, S. 15 bereits einen Fall mit, in welchem eine aus einer bäuerlichen Wirtschaft stammende Butter eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 24,4, eine Verseifungszahl von 231,8 und eine Neue Butterzahl von 2,1 hatte, also Werte wie ein mit Kokosfett vermischtes Butterfett; die betreffenden Kühe hatten starke Gaben von Kokoskuchen erhalten.

durchaus berechtigt die Forderungen der Nahrungsmittel-Chemiker vor Erlaß dieser Bestimmungen waren. Die sogleich auftretende weitere Frage war die, ob nun Butterhändler oder Produzenten berechtigt seien, den Wassergehalt wasserarmer Butter durch Hineinkneten von Wasser bis auf 16% zu erhöhen. Eine besondere Bedeutung hat diese Frage zwar nicht erlangt, aber es verdient bemerkt zu werden, daß nach allen bisherigen Gutachten und gerichtlichen Entscheidungen diese Manipulation als eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen sein dürfte.

d) Beurteilung auf Grund der Reichert-Meißl'schen- und der Verseifungszahl.

In den letzten zwei Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts bildete Margarine das hauptsächlichste, jedem Kleinhändler in leichtester Weise zugängliche Mittel zur Verfälschung von Butter. Es waren in der Tat schlimme Zustände, die damals in verschiedenen Städten bestanden. Die einzige Waffe des Nahrungsmittel-Chemikers gegenüber diesem Treiben bildete damals die Reichert-Meißl'sche Zahl in Verbindung mit der Verseifungszahl. Mit Hilfe dieses Untersuchungsverfahrens wurden zahlreiche grobe und umfangreiche Fälschungen aufgedeckt. In den 90-er Jahren setzte eine agrarische Bewegung ein, welche sich zur Erreichung ihrer weitergehenden Ziele auch den Schutz des natürlichen Produktes, der Butter, gegen das Kunstprodukt, die Margarine, zur Aufgabe gestellt hatte. Nach langen Erwägungen und heftigen Fehden, — es sei hier nur an den sogen. Berliner Butterkrieg erinnert, — wurde durch Gesetz vom 15. Juni 1897 die zwangsweise Kenntlichmachung der Margarine durch Zusatz von Sesamöl eingeführt. Optimisten glaubten annehmen zu können, daß nunmehr ein Butterrefraktometer und einige der notwendigsten Apparate zur Untersuchung der Butter auf Sesamöl genügen würden, die Butter des Handels frei von fremden Fetten zu halten. Erfahrene Nahrungsmittel-Chemiker sagten jedoch voraus, daß nur unerfahrene Fälscher sich noch der Margarine zur Verfälschung von Butter bedienen würden, erfahrene dagegen zu Mitteln greifen würden, welche früher bereits angewendet waren und deren Nachweis, wie z. B. bei Oleomargarin und Schweineschmalz nicht so leicht zu erbringen war. Die Entwickelung der Verhältnisse hat ihnen Recht gegeben und wir haben heute den Zustand, daß die Fälschungen mit Margarine nur in kleinem Maßstabe von kleinen Geschäftsleuten, in der Regel auch nur gegenüber ihren bekannten Kunden, vorgenommen werden, während Verfälschungen durch Schweineschmalz, vielleicht auch durch Oleomargarin, in dem denkbar größten Maßstabe ausgeführt worden sind und auch ausgeführt werden. Ja selbst das Ausland, wie z. B. Holland, überschwemmt seit einiger Zeit den deutschen Markt mit seinen verfälschten Produkten. Wiederum kamen wir auf den alten Stand zurück, daß die Bestimmung der Konstanten des Butterfettes das einzige brauchbare Mittel zur Abwehr bildete. Aus diesem Grunde hat die Frage, nach welchen Grundsätzen bei der Beurteilung der Reinheit des Butterfettes auf Grund der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Verseifungszahl zu verfahren ist, eine außerordentliche Bedeutung.

Es würde Ihre Geduld und meine Kraft übersteigen, wollte ich Ihnen hier alles vorführen, was über diese Frage in den letzten 25 Jahren der Öffentlichkeit mitgeteilt worden ist. Ich muß mich auf eine Zusammenfassung der Hauptergebnisse beschränken. Unsere Vereinbarungen machen einen Unterschied zwischen süddeutschem Butterschmalz und norddeutscher Streichbutter, zwischen Butter aus kleinbäuerlichen Bezirken und Butter von großen Molkereien. Es ist auffallend, daß die Mitteilungen über Beschaffenheit süddeutscher Butter nur sehr spärliche sind, aus Norddeutschland dagegen liegt eine Fülle von Nachrichten vor, aus welchen sich ein klares Bild über die dort herrschenden Zustände zusammenstellen läßt. Ebensogut sind wir unterrichtet über Butter aus Holland, Dänemark und England, während unsere Kenntnisse über russische Butter noch unbedeutend sind. Die umfangreichen Untersuchungen und Er-

hebungen von Vieth[1]) über die in Nordwestdeutschland erzeugte Butter sowie die Mitteilungen von Schrodt und Henzold, und auch Untersuchungen des Hygienischen Instituts zu Hamburg[2]) stellen klar, daß bestimmte Grenzzahlen für die Reichert-Meißl'sche Zahl schwer aufzustellen sind. Es findet ein Schwanken dieser Zahl in ziemlich engem Zusammenhange mit der Jahreszeit in der Weise statt, daß die niedrigsten Zahlen in den Monaten August bis November aufzutreten pflegen. Man wird aus allen bisherigen Beobachtungen den Schluß ableiten können, daß während des größten Teils des Jahres die Reichert-Meißl'schen Zahlen zwischen 24 und 32 zu liegen pflegen, die Verseifungszahl ungefähr zwischen 220 und 232. In den genannten Herbstmonaten jedoch sinken die Zahlen häufiger auf 22 und sogar bis zu 20 herab. Diese Ausnahme gilt nicht nur für kleine Betriebe, sondern selbst für die größten, welche Milch von 3000 Kühen verarbeiten. Diese Erscheinung ist nicht mehr als eine abnorme aufzufassen, sondern als eine die Regel bildende, da in dieser Zeit Haltung und Fütterung der Kühe eine für jene Gegenden durchaus normale und einwandfreie ist. Es scheint, als ob hier das Laktationsstadium, in welchem sich die Kühe Norddeutschlands in dieser Zeit zu befinden pflegen, die Hauptrolle für das Sinken der Zahlen spielt, und ebenso wahrscheinlich ist es, daß der Übergang vom Weidegang zur Stallfütterung, der sich in diesen Monaten vollzieht, wieder ein Steigen der Reichert-Meißl'schen Zahlen hervorruft. Ein völlig sicheres Urteil läßt sich jedoch über die Ursache dieser Schwankungen noch nicht fällen, wie selbst Vieth in seiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand im Jahre 1903 noch bekennen muß.

Liegen besondere Verhältnisse in bezug auf Haltung, Fütterung und Anzahl der Kühe vor, wie z. B. Fütterung mit ölhaltigen Futtermitteln, mit Schlempe und dergl., so kann die Reichert-Meißl'sche Zahl, wie z. B. Sendtner[3]) in einem Falle gezeigt hat, sogar noch unter 20 bei großen Herden sinken.

Es fragt sich, was angesichts solcher Tatsachen zu tun ist. Es geht nicht an, daß sich der Nahrungsmittel-Chemiker, wie in früheren Zeiten, eine bestimmte Grenzzahl setzt und nach dieser beurteilt, ob die Butter rein oder verfälscht ist. Die Feststellung einer zu hohen Grenzzahl würde zu ungerechten Beanstandungen führen, eine zu niedrige aber der Fälchung Tür und Tor öffnen. Schon Sendtner hat angesichts seines überraschenden Befundes im Jahre 1895 darauf hingewiesen, daß man in solchen Fällen ähnlich verfahren müsse, wie bei der Entnahme von Stallproben von Milch.

Als sich im Jahre 1897 dem Hygienischen Institut in Hamburg ein ähnlicher Fall bot, machte der Berichterstatter mit bestem Erfolge den Versuch, die Milchwirtschaftliche Versuchsstation Kiel, in deren Bezirk die fragliche Meierei lag, zur Unterstützung der Aufklärung des Falles zu gewinnen und unterbreitete damals der Öffentlichkeit den Vorschlag, dieses Verfahren zum Nutzen aller ehrlichen am Butterhandel beteiligten Kreise zu verallgemeinern. Es sind seit dieser Zeit acht Jahre ins Land gegangen, die Nahrungsmittelkontrolle ist auf immer weitere Bezirke ausgedehnt worden und das Molkereiwesen und die demselben dienenden Institute haben einen bedeutenden Aufschwung genommen. Das Reich plant eine allgemeine Regelung der Nahrungsmittelkontrolle. Es ist daher an der Zeit, aus diesem Anlaß die damals bereits gemachten Vorschläge unter den gegenwärtigen, weit günstigeren Verhältnissen zu wiederholen. Es erscheint nicht allzu schwierig, eine staatliche Organisation in der Weise durchzuführen, daß das ganze Reich in eine Reihe von Bezirken geteilt wird, von denen ein jeder einem bestimmten, bereits vorhandenen milchwirtschaftlichen

[1]) Vergl. a) P. Vieth, Milch-Ztg. 1903, **32**, No. 14 und 15; b) M. Siegfeld in dieser Zeitschrift 1901, **4**, 433.

[2]) Diese Zeitschrift 1898, **1**, 16.

[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, **2**, 339.

Institut oder einer ähnlichen Anstalt als Wirkungskreis zugewiesen wird. Ist in einem Beanstandungsfalle die Lage der Sache eine derartige, daß der Fall durch Untersuchung der Butter eines bestimmten Betriebes aufgeklärt werden kann, so müßte es zu den Befugnissen dieser Institute gehören, an Ort und Stelle Proben zu entnehmen, nicht nur von der Butter, sondern auch von dem zu verbutternden Rahm, und Erhebungen über alle die Butterproduktion betreffenden Verhältnisse anzustellen. Die Frage, welche Stelle dann das ausschlaggebende Gutachten zu erstatten hätte, können wir einstweilen dahingestellt sein lassen. Es ist nicht zu bezweifeln, daß bei einer Durchführung der Organisation in diesem Sinne mancher, unter den jetzigen Umständen unklar bleibende Fall seine Aufklärung finden würde. Eine derartige Organisation, so segensreich sie für das Inland wäre, würde jedoch nutzlos sein gegenüber der verfälschten ausländischen Butter, welche zeitweise unseren einheimischen Markt überschwemmt hat. Ich meine hier die Holländische Butter, von welcher zweifellos nachgewiesen ist, daß sie zuzeiten in großen Mengen in verfälschtem Zustande nach Deutschland eingeführt wird, und die Russische Butter, gegen welche wir zurzeit auf Grund unserer eigenen Untersuchungen einen starken Verdacht haben müssen. In Holland ist in letzter Zeit eine unter staatlicher Aufsicht stehende Kontrolle über eine große Zahl von Meiereien eingerichtet worden. Ob diese Kontrolle sich bewährt, muß die Zeit lehren. Wir dürfen uns jedoch nicht allein auf Maßregeln verlassen, welche in anderen Staaten getroffen werden, es erscheint vielmehr wünschenswert, selbständig hier Abwehrmaßregeln einzuleiten.

Die Ausführung eines derartigen Planes begegnet nicht unwesentlichen Schwierigkeiten. Die einfachste Lösung wäre, daß man ähnlich, wie es seitens des Belgischen Staates geschehen ist, nur Butter zur Einfuhr zuläßt, welche bestimmte Werte für die Reichert-Meißl'sche Zahl und andere Merkmale der Reinheit besitzt. Diese Fragen erscheinen aber noch keineswegs spruchreif. Jedenfalls besteht auf allen Seiten der berechtigte Wunsch, die Einfuhr verfälschter Butter aus dem Auslande ebenso energisch zu bekämpfen, wie die Verfälschungen im Inlande. Die Berechtigung, einen Nachweis der Reinheit der einzuführenden Butter zu fordern, wäre mindestens ebenso groß, wie diejenige, auf Grund deren man gegenwärtig die Reinheit und Unschädlichkeit des aus dem Ausland eingeführten Fettes und Fleisches als unerläßliche Forderung hinstellt. In Zusammenfassung dieser Ausführungen unterbreitet Ihnen der Ausschuß die unter IIb genanten Sätze zur Beschlußfassung.

III. Schweineschmalz.

a) Bedeutung der Refraktometerzahl und der Jodzahl für die Erkennung eines Zusatzes von fremden Fetten.

1. Pflanzenöle. Die Untersuchung des Schweineschmalzes auf fremde Fette ist lange Zeit hindurch das Schmerzenskind der Nahrungsmittel-Chemiker gewesen. Man muß sich in die Zeiten von etwa 1890 zurückversetzen, um die damals bestehenden Schwierigkeiten und die heute gemachten Fortschritte voll würdigen zu können. Wir bestimmten damals noch das spezifische Gewicht bei 100° C, die Temperaturerhöhung mit konzentrierter Schwefelsäure, führten die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure aus und ließen das Fett aus Äther krystallisieren zur Erkennung von Talgzusätzen. Als hauptsächlichste Untersuchungsmethode aber kamen in Betracht die Reaktion von Bechi und die erst kurz vorher von von Hübl der Wissenschaft geschenkte Jodzahl. Immerhin war es mit diesen Mitteln möglich, grobe Verfälschungen zu entdecken und erträgliche Zustände aufrecht zu erhalten. Der gewaltige Fortschritt, welchen die Einführung der Jodzahl in die Chemie der Fette bedeutete, die verhältnismäßig geringe Grundlage, auf welcher sich die aus diesem Verfahren gezogenen Schlußfolgerungen aufbauten, machen es verständlich, daß die Jodzahl etwa

um die Mitte der 90-er Jahre herum zum Range eines Dogmas erhoben wurde. Die Kenntnis ausländischer Schmalzsorten, insbesondere des amerikanischen Schmalzes, war nur eine sehr beschränkte und wenn von dieser oder jener Seite hehauptet wurde, das amerikanische Schmalz verhalte sich in Bezug auf die Jodzahl anders als das deutsche Schmalz, so wurden derartige Einwürfe bona fide als unwesentlich zurückgewiesen, da für das Schmalz des Handels ein solcher Nachweis noch nicht erbracht war und nicht erbracht werden konnte. Schwierigkeiten mußten sich naturgemäß da einstellen, wo bei der Beurteilung des Schmalzes in strengster Weise die ursprünglich als gültig angenommenen Jodzahlen zugrunde gelegt wurden. Die Krisis vollzog sich jedoch erst gegen Ende der 90-er Jahre, nachdem noch kurz vorher die damals maßgebende Körperschaft die „Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie" auf Vorschlag Schlegel's den Satz angenommen hatte, daß an der Zahl 64 als oberer Grenzzahl für die Jodzahl des Schweinefettes nach wie vor festzuhalten sei, und diesen Standpunkt nehmen auch noch die vorliegenden „Vereinbarungen" ein. Inzwischen waren unter Mitwirkung einiger am Handel mit amerikanischem Schmalz beteiligter Firmen, sowie durch die Tätigkeit der besonders mit der Untersuchung von amerikanischem Schmalz beschäftigten Untersuchungsanstalten Beweise dafür zusammengebracht worden (v. Raumer, Dennstedt und Voigtländer u. s. w.) daß ein strenges Festhalten an der Jodzahlgrenze von 64 nicht möglich sei. Zu voller Klarheit kamen wir erst, als A. Bömer im Jahre 1898 seine Forschungen über die Untersuchung der Fette auf Phytosterin veröffentlichte, und damit die ganze Frage auf eine andere Grundlage stellte. Es war nunmehr möglich, die Reinheit von Fetten, welche hohe Jodzahlen aufwiesen, mit Hilfe des Phytosterin-Verfahrens auf einen Gehalt von Pflanzenöl in einwandfreier Weise zu prüfen. Die nächsten Jahre beseitigten jeden Zweifel, daß amerikanisches Schmalz, welches völlig frei von Baumwollsamenöl war, mit Jodzahlen bis zu 70 in den Handel kam. Mit diesen Feststellungen mußte naturgemäß die Bedeutung der Jodzahl eine Verminderung erfahren. Sie war nicht mehr die Zahl, welche den Ausschlag gab, wenn es sich um den Nachweis von Pflanzenöl handelte. Diese Auffassung hat, wie sich in der Literatur nachweisen läßt, überall festen Fuß gefaßt und auch die Erfahrungen der letzten Jahre, in denen bereits das noch schärfere Phytosterinacetat-Verfahren von Bömer den Prüfstein bildete und nach welchem anläßlich der Kontrolle der Fette bei der Einfuhr zahlreiche Proben von amerikanischem Schmalz mit hohen Jodzahlen geprüft worden sind, haben diese Auffassungen nur noch befestigt.

Es ist meine Pflicht, hier einige Beweise für meine Behauptung beizubringen.

II. Chinesisches
Refraktometer- und Jodzahlen, beobachtet

Refraktometerzahlen		Jodzahlen											
Spezial-Thermometer nach Wollny	bei 40°C	unter 58,0	58,1 bis 59,0	59,1 bis 60,0	60,1 bis 61,0	61,1 bis 62,0	62,1 bis 63,0	63,1 bis 64,0	64,1 bis 65,0	65,1 bis 66,0	66,1 bis 67,0	67,1 bis 68,0	68,1 bis 69,0
−0,8	49,9	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
−0,7 bis −0,3	50,0—50,4	—	5	3	4	5	3	2	—	—	—	—	—
−0,2 „ +0,2	50,5—50,9	—	1	2	7	10	17	10	9	1	—	—	—
+0,3 „ +0,7	51,0—51,4	—	1	—	1	7	9	17	24	22	6	—	—
+0,8 „ +1,3	51,5—52,0	—	—	—	—	—	—	1	3	4	18	18	4
+1,4 „ +2,0	52,1—52,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
+2.1 „ +3,0	52,8—53,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
über +3,0	über 53,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

In dem III. Bericht des Hygienischen Instituts zu Hamburg (1898 und 1899) sind zahlreiche Untersuchungen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß im amerikanischen Schmalz, welches Jodzahlen bis nahezu 69 aufwies, Phytosterin nach dem älteren Verfahren nicht nachzuweisen war. Im Anschluß an diesen Befund wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die Zahl 64 als obere Grenze für die Jodzahl des Schweinefettes nicht aufrecht zu erhalten sei. Der gleichen Auffassung gab Schlegel[1]), welcher wenige Jahre vorher für die Grenzzahl 64 eingetreten war, in den Berichten der Untersuchungsanstalt zu Nürnberg für die Jahre 1900 bis 1903 Ausdruck. Er traf in nicht geringer Zahl Proben an, welche Jodzahlen bis zu 70,8 hatten und völlig rein waren. Reinsch[2]) stellte ebenfalls fest, daß von 942 Proben Schweineschmalz 206 eine Jodzahl von über 64 hatten, im Höchstfalle wurde die Zahl 68,7 gefunden. Phytosterin war in keiner der Proben mit den höchsten Jodzahlen nachzuweisen. Unser am weitesten verbreitetes Buch über die Analyse der Fette und Wachsarten von Benedikt-Ulzer spricht sich in seiner neuesten Auflage (1903) in dem gleichen Sinn aus, indem es der Jodzahl bei der Untersuchnng von Proben ganz unbekannten Ursprungs nur „sehr wenig Wert" zubilligt.

Man könnte unter solchen Umständen vielleicht daran denken die Jodzahl zu erhöhen, jedoch will ich hier eine Tatsache mitteilen, welche eine derartige Maßnahme vollständig wertlos machen würde.

Im Laufe des Jahres 1903 wurden größere Sendungen Schweineschmalz aus China über Hamburg eingeführt; sie unterlagen der damals bereits ins Leben getretenen Kontrolle bei der Einfuhr. Zu unserer Überraschung wiesen viele Proben Jodzahlen von über 80, ja bis zu 86 auf, ohne daß Phytosterin auch nur in Spuren gefunden werden konnte. Die Jodzahlen des flüssigen Anteils der Fettsäuren hatten entsprechende Werte und zwar von 105—132. Der Zufall fügte es, daß gleichzeitig Sendungen von chinesischem und japanischem Speck und japanischem Schinkenspeck eingeführt wurden und wir hatten somit Gelegenheit, das Fett aus dem Gewebe selbst auszulassen und zum Vergleich zu untersuchen. Wir fanden hier Jodzahlen von 67 bis 101, Jodzahlen des flüssigen Anteils der Fettsäuren von 111—138. Die letzteren Zahlen wurden, wie beiläufig bemerkt sei, nach dem vom Berichterstatter angegebenen Benzol-Verfahren bestimmt. Entsprechend hoch war noch die Refraktometerzahl, welche von + 0,7 bis + 6,6 schwankte. Da diese Untersuchungen, an deren Leitung die Herren Dr. Lendrich und Dr. Buttenberg einen großen Anteil hatten, von großem Interesse sind, seien die Ergebnisse tabellarisch hierunter angeführt.

[1]) a. a. O. [2]) Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes Altona 1904.

Schmalz.
von April bis Ende Oktober 1903.

Jodzahlen																
69,1 bis 70,0	70,1 bis 71,0	71,1 bis 72,0	72,1 bis 73,0	73,1 bis 74,0	74,1 bis 75,0	75,1 bis 76,0	76,1 bis 77,0	77,1 bis 78,0	78,1 bis 79,0	79,1 bis 80,0	80,1 bis 81,0	81,1 bis 82,0	82,1 bis 83,0	83,1 bis 84,0	84,1 bis 85,0	85,1 bis 85,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	7	8	5	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	1	3	1	2	—	5	4	2	—	1	1	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	3	1	3	1	—	1

III. Schweinefette,
gewonnen aus chinesischem und japanischem Speck und japanischem Schinkenspeck.

Schweineschmalz aus	Refraktometerwert		Jodzahl		Verseifungszahl
	bei 40° C	Spezial-Thermometer nach Wollny	des Fettes	des flüssigen Anteiles der Fettsäuren	
chinesischem Speck	54,4	+3,7	79,02	121,68	194,4
	54,2	+3,5	80,59	117,86	194,3
	53,3	+2,6	80,82	116,09	194,4
	54,2	+3,5	80,49	113,27	—
	54,2	+3,5	80,09	114,49	—
japanischem Speck	53,8	+3,1	80,08	120,75	192,8
	57,3	+6,6	101,67	138,69	191,7
	55,2	+4,5	87,46	124,20	193,8
japanischem Schinken	—	—	71,45	113,11	—
	—	—	94,65	131,46	—
	52,7	+2,0	74,51	118,65	—
	52,9	+2,2	79,04	116,27	—
	51,4	+0,7	66,87	118,31	—
	55,9	+5,2	98,64	111,08	—
	53,5	+2,8	75,51	111,73	—

Weitere Untersuchungen, welche der Berichterstatter ausführte, erwiesen in einem Falle die Gegenwart von relativ reichlichen Mengen Linolsäure, jedoch dürften auch noch andere, vielleicht der Linolsäure isomere Säuren in Frage kommen. Unsere Versuche, die Ursachen dieser Abnormität aufzuklären, die ja durch Fütterung und Haltung der Schweine bedingt sein muß, sind leider gescheitert. Hinzufügen will ich hier noch, daß wir in den letzten Jahren amerikanisches Schmalz mit Jodzahlen von 68 bis über 73 nicht selten antrafen und der Versuch, Pflanzenöl nach der Acetatmethode nachzuweisen, völlig negativ ausfiel.

Gegenüber solchen Verhältnissen muß jeder Versuch, eine Grenze für die Jodzahl aufzustellen, als aussichtslos bezeichnet werden. Schon eine Grenze von 70 ist so hoch, daß eine bedenkliche Annäherung an die Kunstspeisefette stattfinden würde. Im übrigen ist es ja andererseits eine bekannte Tatsache, daß eine Erhöhung der Jodzahl durch Zusatz von Preßtalg ausgeglichen werden kann und auch ausgeglichen werden muß, wenn man dem Gemisch eine normale Konsistenz erhalten will. Schließlich muß die Frage aufgeworfen werden, warum wir denn absolut an einer mit derartigen Unsicherheiten behafteten Beurteilungsnorm festhalten wollen, wenn wir über ein durchaus zuverlässiges Verfahren, wie es das Phytosterinacetat-Verfahren von Bömer darstellt, verfügen. Darum meine ich, als ein wissenschaftliches Verfahren, welches uns einen Einblick in die Konstitution der Fette gewährt, können wir auch fernerhin die Jodzahl der Fette und des flüssigen Anteils der Fettsäuren hochschätzen, ihre Bedeutung als Beurteilungsnorm für die Reinheit des Schweinefettes in bezug auf einen Gehalt auf pflanzlichen Ölen gehört der Vergangenheit an.

Nichtsdestoweniger bleibt das Bedürfnis bestehen, bei einer Massenkontrolle der Fette einen ungefähren Anhalt über die Höhe der Jodzahl zu gewinnen. Einen solchen gewährt uns die Bestimmung der Refraktometerzahl. Die Anwendung des Refraktometers in der Schmalzuntersuchung beruht ja auf der Voraussetzung, daß, wie Hefelmann sich ausdrückt, ein gewisser Parallelismus zwischen Refraktometerzahl und Jodzahl vorhanden ist. Die Refraktometerzahl steigt und fällt mit der Jodzahl, allerdings in dem Sinne, daß zu einer bestimmten Jodzahl bei derselben Art von Fetten mehrere Refraktometerzahlen gehören können und umgekehrt. Die Schwan-

kungen derjenigen Jodzahlen, welche zu einer bis auf 1/10 Einheiten bestimmten Refraktometerzahl gehören können, sind nicht unerhebliche. In der Regel jedoch werden sie fünf Einheiten der Jodzahl nicht überschreiten. Aus dem großen Material, welches sich im Laufe der letzten Jahre in unserem Institut bei der Kontrolle der eingeführten Fette angesammelt hat, und das zu bewältigen in seinem ganzen Umfange nahezu unmöglich wäre, führe ich nur ein beliebig herausgegriffenes Stück an, nämlich die Refraktometerzahlen und Jodzahlen vom April und Mai des Jahres 1903.

IV. Schmalz.

Refraktometer- und Jodzahlen von Schweinefett, beobachtet von April bis Mai 1903.

Refraktometerzahl		Jodzahlen																	
Spezial-Thermometer nach Wollny	bei 40° C	45,0—50,0	50,1—55,0	55,1—56,0	56,1—57,0	57,1—58,0	58,1—59,0	59,1—60,0	60,1—61,0	61,1—62,0	62,1—63,0	63,1—64,0	64,1—65,0	65,1—66,0	66,1—67,0	67,1—68,0	68,1—69,0	69,1—70,0	70,1 u. darüber
—3,0 bis —2,6	47,7—48,1	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—2,5 „ —2,1	48,2—48,6	19	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—2,0 „ —1,6	48,7—49,1	4	13	4	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—1,5	49,2	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—1,4	49,3	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—1,3	49,4	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—1,2	49,5	—	1	1	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—1,1	49,6	—	2	1	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—1,0	49,7	—	1	2	2	3	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—0,9	49,8	—	—	—	2	1	1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—0,8	49,9	—	—	1	1	2	—	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—0,7	50,0	—	—	—	2	3	1	3	1	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—0,6	50,1	—	—	—	—	1	2	3	1	2	1	—	1	—	—	—	—	—	—
—0,5	50,2	—	—	—	—	—	—	2	9	6	12	1	—	—	—	—	—	—	—
—0,4	50,3	—	—	—	—	—	—	7	13	18	12	4	—	—	—	—	—	—	—
—0,3	50,4	—	—	—	—	—	1	6	13	36	23	6	2	—	—	—	—	—	—
—0,2	50,5	—	—	—	—	1	—	—	18	32	33	9	2	1	—	—	—	—	—
—0,1	50,6	—	2	—	—	—	—	—	19	24	28	10	1	1	—	—	—	—	—
±0	50,7	—	—	—	1	—	1	2	9	8	34	18	3	1	—	—	—	—	—
÷0,1	50,8	—	—	—	2	—	1	—	3	10	14	13	8	—	—	—	—	—	—
+0,2	50,9	—	—	—	—	—	—	1	2	4	9	10	4	—	1	—	—	—	—
+0,3	51,0	—	1	—	—	1	1	—	—	5	7	10	4	2	—	1	—	—	—
+0,4	51,1	—	—	—	—	—	—	—	—	4	9	5	3	1	2	—	—	—	—
+0,5	51,2	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	5	5	2	—	—	—	—	—
+0,6	51,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	4	—	1	—	—	—	—
+0,7	51,4	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	1	—	1	1	—	—	—	—
+0,8	51,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—
+0,9	51,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+1,0	51,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	3	—	—	—
+1,1	51,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
+1,2	51,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
+1,3	52,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
+1,4	52,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
+1,5	52,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
+1,6 bis +2,0	52,3—52,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	1
+2,1 „ +2,5	52,8—53,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
+2,6 „ +3,0	53,3—53,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1

Man erkennt schon an dem äußeren Bilde dieser Tabelle die Abhängigkeit der Jodzahl von der Refraktometerzahl. Die gleiche Aufstellung in verkürzter Form ist schon in der Tabelle II (S. 68 und 69) in bezug auf das im Jahre 1903 untersuchte chinesische Schmalz enthalten.

Auch hier sehen wir, daß ein ausgeprägter Parallelismus vorhanden ist.

Immerhin ist es wünschenswert, zu wissen, ob man bei einer Schmalzprobe eine Jodzahl von unter oder über 70 oder unter 48 findet. Mit Rücksicht auf dieses Bedürfnis habe ich jedoch einen anderen Teil unseres Materials nach einer anderen Richtung hin verarbeitet.

Nach den bisherigen Darlegungen ist es freilich bedeutungslos, ob man bei der Schätzung der Jodzahl einige Einheiten zu viel oder zu wenig annimmt, und es ist gegenwärtig im allgemeinen bei der Ausübung der Nahrungsmittelkontrolle völlig gleichgültig, ob ein Schmalz eine Jodzahl von 48 oder von 68 aufweist. In keinem Falle wird die mit aller Sorgfalt bestimmte Zahl von irgend welcher Bedeutung für die Beurteilung sein. Ob man z. B. weiß, daß auf Grund der Refraktometerzahl vielleicht eine Jodzahl von 60—65 zu erwarten ist, oder ob man diese Jodzahl bis auf die zweite Dezimale, vielleicht zu 63,04 bestimmen würde, ist von genau dem gleichen Werte.

Von den folgenden beiden Zusammenstellungen enthält die eine das Material über die im Hygienischen Institut seit 1894—1902 ausgeführten Untersuchungen, das Material zu der anderen ist den vom April bis Oktober 1903 in unserer Untersuchungsstation am Amerikahöft gemachten Beobachtungen in der Weise entnommen, daß von je 100 Sendungen eines jeden Monats immer eine Probe ausgewählt wurde.

V. Übersicht über die Abhängigkeit der Jodzahlen von den Refraktometerzahlen bei Schweineschmalz.

Beobachtungen des Hygienischen Instituts in den Jahren 1894—1902.

	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902
Gesamtzahl der Fälle, in denen Refraktometer- und Jodzahlen gleichzeitig bestimmt wurden	130	68	75	227	53	156	74	54	64
Refraktometerzahlen {48,8 bei 45° C oder 51,6 bei 40° C} und höher	49	22	9	36	11	15	1	5	8
Refraktometerzahlen {45,6 bei 45° C oder 48,4 bei 40° C} und niedriger	0	0	0	0	2	0	0	0	0
Jodzahlen über 69	10	4	2	3	1	0	0	0	0
Jodzahlen 47 und darunter	0	2	1	0	0	0	0	0	0
Jodzahlen über 69 bei Refraktometerzahlen bei 45° C unter 48,8 oder „ 40° C „ 51,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0

VI. Übersicht über die Abhängigkeit der Jodzahlen von den Refraktometerzahlen (40° C) bei Schweineschmalz.

Beobachtungen der Chemischen Untersuchungsstation am Amerikahöft in den Monaten April bis Oktober 1903[1]).

Refraktometerzahlen bei 40° C	Anzahl der Proben mit Jodzahlen		
	unter 47	47—69	über 69
unter 48,5	3	39	0
48,5—51,5	0	636	0
über 51,5	0	5	17[2])
Im ganzen	3	680	17

Diese Zusammenstellungen ergeben die Tatsache, daß, wenn die Refraktometerzahl eines Schmalzes bei 40° C innerhalb der Grenzen 48,5—51,5 gefunden worden ist, mit höchster Wahrscheinlichkeit Jodzahlen innerhalb der Grenzen von 48—69 zu erwarten sind. Will man sich also nicht von der vielen so vertrauten Jodzahl ohne weiteres losreißen, so empfehle ich bei der gewöhnlichen Kontrolle einstweilen die Bestimmung der Refraktometerzahl beizubehalten, die Bestimmung der Jodzahl jedoch erst dann auszuführen, wenn die Refraktometerzahl außerhalb der Grenzen 48,5—51,5 gefunden worden ist. Eine Unsumme von subtiler Arbeit wird, wie auch Juckenack[3]) betont — den Nahrungsmittelchemikern erspart und für andere Zwecke dienstbar werden können.

Nach den Erfahrungen, welche in den letzten zehn Jahren gemacht sind, ist eine Gefährdung der Sicherheit der Überwachung des Verkehrs mit Schmalz durch Verlassen der obligatorischen Bestimmung der Jodzahl in keiner Weise zu befürchten. Jodzahl und Refraktometerzahl stehen eben in so engem Zusammenhange mit einander, daß, wenn die Refraktometerzahl dem Analytiker keine Auskunft gibt, auch eine genaue Bestimmung der Jodzahl hierzu nicht geeignet ist. Ausschließen müssen wir natürlich von unserer Betrachtung alle diejenigen komplizierten Fälle, in denen die Jodzahl noch Bedeutung haben könnte. Diese Fälle werden selten sein und es ist selbstverständlich, daß hier der erfahrene Analytiker nicht auf die Bestimmung einer so wertvollen Eigenschaft der Fette Verzicht leisten würde.

Bei den anderen in Betracht kommenden Speisefetten, Talg, Oleomargarin und Kunstspeisefetten ist die Sachlage eine ähnliche, hier hat die Jodzahl noch weniger Bedeutung. Ich füge einige Zusammenstellungen nach den zuletzt angegebenen Gesichtspunkten bei und bemerke, daß auch hier die Bestimmung der Refraktometerzahl insofern von Bedeutung ist, als dieselbe Aufschluß über die ungefähre Höhe der Jodzahl gibt. Unter diesem Gesichtspunkte möchte ich die Bestimmung der Refraktometerzahl für diese Fette auch in Zukunft beibehalten wissen.

---

[1]) Es ist von je 100 Sendungen in jedem Monat je eine beliebige Probe ausgewählt worden.

[2]) Chinesisches Schmalz.

[3]) a. a. O. S. 197.

VII. Talg.

Refraktometer- und Jodzahlen, beobachtet von April bis Mai 1903.

Refraktometerzahlen	Jodzahlen																	
	30,0—35,0	35,1—40,0	40,1—41,0	41,1—42,0	42,1—43,0	43,1—44,0	44,1—45,0	45,1—46,0	46,1—47,0	47,1—48,0	48,1—49,0	49,1—50,0	50,1—51,0	51,1—52,0	52,1—53,0	53,1—54,0	54,1—55,0	55,1—60,0
45,0—48,0	8	23	15	17	18	7	3	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48,1—50,0	—	2	1	2	1	4	3	2	—	—	1	—	2	1	—	—	—	1
50,1—51,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—

VIII. Oleomargarin.

Refraktometer- und Jodzahlen, beobachtet von April bis Mai 1903.

Refraktometerzahlen	Jodzahlen										
	42,1 bis 43,0	43,1 bis 44,0	44,1 bis 45,0	45,1 bis 46,0	46,1 bis 47,0	47,1 bis 48,0	48,1 bis 49,0	49,1 bis 50,0	50,1 bis 51,0	51,1 bis 52,0	52,1 bis 53,0
46,1—47,0	—	—	1	—	1	2	1	—	—	—	—
47,1—48,0	1	1	2	11	16	17	14	4	2	—	—
48,1—49,0	—	—	4	4	9	12	30	30	5	3	1
49,1—50,0	—	1	1	2	1	1	1	1	3	1	2

IX. Kunstspeisefett.

Refraktometer- und Jodzahlen, beobachtet von April bis Ende Oktober 1903.

Refraktometerzahlen	Jodzahlen																	Anzahl der Proben, bei denen die Jodzahl nicht bestimmt wurde
	80,0—81,0	81,0—82,0	82,0—83,0	83,0—84,0	84,0—85,0	85,0—86,0	86,0—87,0	87,0—88,0	88,0—89,0	89,0—90,0	90,0—91,0	91,0—92,0	92,0—93,0	93,0—94,0	94,0—95,0	95,0—96,0	über 96,0	
Bis 55,4	—	—	1	1	—	1	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	49
55,5—55,9	—	—	—	—	—	—	3	—	2	—	—	3	2	—	—	—	1	67
56,0—56,4	—	—	—	—	1	—	1	1	—	—	1	2	3	1	2	—	—	113
56,5—56,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	49
57,0—57,5	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	14

2. Talg. In bezug auf den Nachweis eines Zusatzes von Talg hat sich die Sachlage seit Herausgabe der vorliegenden „Vereinbarungen" noch nicht geändert. Hier ist noch immer die Jodzahl eines der wesentlichsten Mittel zum Nachweise geblieben. Mit C. A. Neufeld werden wir für deutsches Schmalz auch weiterhin annehmen können, daß niedrigere Jodzahlen als 46 selten vorkommen dürften. Nun hat aber die Kontrolle des aus Dänemark und Holland eingeführten Schmalzes ge-

zeigt, daß Jodzahlen von 45 bei unverdächtigen Fetten dieser Art nicht selten sind. Die Erfahrungen, welche wir in bezug auf die obere Grenze der Jodzahlen gemacht haben, mahnen uns zur Vorsicht in bezug auf die untere Grenze. Es erscheint keineswegs ausgeschlossen, daß die letzt erwähnten Fette hie und da in völlig reinem Zustande Jodzahlen von 45 oder 44 aufweisen.

Der Ausschuß empfiehlt Ihnen auf Grund dieser Erwägungen die unter III a angeführten Sätze zur Annahme.

b) Qualitative Reaktion auf die Pflanzenöle.

Aus den unter dem Abschnitt „Allgemeine Untersuchungs-Methoden" über die qualitativen Reaktionen der Pflanzenöle gemachten Ausführungen geht hervor, daß die Prüfung auf Baumwollsamenöl nach Bechi durch die nach Halphen ersetzt werden muß, jedoch unter Berücksichtigung, daß die Reaktion möglicherweise im Falle der Fütterung mit Baumwollsamenmehl eintreten kann. Das Verfahren zur Prüfung von Schmalz auf Erdnußöl, welches wir in den „Vereinbarungen" finden, scheint in seiner Anwendung auf Schmalz wenigstens noch nicht genügend geprüft zu sein. Wenn es auch in manchen Fällen wünschenswert sein wird, die Art des etwa zugesetzten Pflanzenfettes zu ermitteln, so wird uns doch auch hier die Prüfung auf Phytosterin in erster Linie wertvolle Dienste leisten.

IV. Gesetzliche Bestimmungen über butter- und butterschmalzähnliche, sowie schweineschmalzähnliche Zubereitungen.

Das Gesetz vom 15. Juni 1897 über den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln enthält im § 1 Bestimmungen über Zubereitungen, welche der Milchbutter oder dem Butterschmalz und dem Schweineschmalz „ähnlich" sind. Wie Ihnen allen bekannt sein wird, ist die Frage, in welchem Falle zwei Fette als ähnlich im Sinne dieses Gesetzes zu betrachten sind, in umfangreichen Prozessen vom chemischen und juristischen Standpunkte behandelt worden. Es liegt mir fern, hier den Streit noch einmal entfachen zu wollen. In uns allen wird durch diese Erörterungen der Wunsch rege geworden sein nach einer bestimmten Fassung der gesetzlichen Vorschriften.

Verlangt man von zwei Speisefetten eine allzu weitgehende Ähnlichkeit z. B. außer derjenigen in bezug auf Aussehen, Härte, Gefüge auch eine solche in bezug auf Geruch und Geschmack, so kann es fraglich werden, ob fernerhin noch die Margarine als eine butterähnliche Zubereitung zu betrachten ist, da in der Regel diejenigen Konsumenten, welche Butter zu genießen gewohnt sind, Margarine, welche ihnen fälschlich als Butter verkauft wird, am Geschmack zu erkennen vermögen. Das Gesetz von 1897 sollte die betrügerische Unterschiebung von Margarine und Kunstspeisefett an Stelle von Butter bezw. Butterschmalz und Schweineschmalz verhindern. Eine solche Unterschiebung ist beim Verkaufe möglich, wenn das nachgemachte Fett dem natürlichen Produkt insoweit ähnlich sieht, daß der Käufer während der Manipulation der Entnahme des Fettes aus dem Gefäße, des Abwiegens und des Verpackens einen Unterschied zu erkennen nicht in der Lage ist. Prüfungen des Geruches und Geschmackes werden erfahrungsgemäß beim gewöhnlichen Ankauf an Ort und Stelle nur selten vorgenommen. Vielfach besorgen nicht sachverständige Beauftragte, sondern Kinder den Einkauf. Eine Unterschiebung kann aber schon stattfinden, wenn 2 Fette inbezug auf Aussehen, Härte und Gefüge übereinstimmen. Die Zahl der Speisefette, welche meist Nachahmungen von Butter und Schmalz darstellen, ist in den letzten Jahren durch besondere Erzeugnisse aus Kokosfett vermehrt worden. Es gelingt, Kokosfett in eine Emulsion überzuführen und als solche ist es

in gefärbtem Zustande von Butter nicht zu unterscheiden. Gefärbtes Kokosfett wird ferner dadurch, daß man es durch eine Zerkleinerungsmaschine (sogenannten Wolf) gehen läßt, vollständig streichfähig und seinen äußeren Eigenschaften nach dem Butterschmalz ähnlich. Ungefärbtes Kokosfett erhält durch dieselbe Behandlung etwa die äußere Beschaffenheit des Schweineschmalzes. Wenn nun auch inbezug auf das letztere das Gesetz von 1897 eine Ausnahme zuläßt, so ist diese Ausnahme inbezug auf die der Milchbutter und des Butterschmalzes nicht vorgesehen. Es würde also auch reines Kokosfett, das der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlich gemacht worden ist, unter die Bestimmungen des Gesetzes fallen. Um der Industrie und den Nahrungsmittel-Untersuchungsämtern unnötige Reibungen zu ersparen, werden Sie es wohl mit dem Ausschuß für wünschenswert halten, daß die obengenannten Fragen in genügender Weise eine gesetzliche Regelung finden, welche gleichmäßig den Interessenten der Speisefettindustrie und der Verbraucher Rechnung trägt.

V. Olivenöl.

Der Tatsache, daß reine Olivenöle die Reaktion mit Furfurol und Salzsäure liefern, ist schon in dem Abschnitte „Allgemeine Untersuchungsmethoden" Erwähnung getan. Ich will hier nur noch bemerken, daß diese Erfahrungen an einem in unserem Institute aus Oliven gepreßten Öle ebenfalls in zweifelsfreier Weise gemacht werden konnten.

Inbezug auf die Jodzahl des Olivenöles haben sich unsere Erfahrungen ähnlich erweitert wie inbezug auf die Jodzahl des Schweinefettes. Diese Zahl schwankt im allgemeinen zwischen 79,5 und 88, doch sind auch schon höhere Jodzahlen bis zu 94 beobachtet worden, wenn auch nur in vereinzelten Fällen. Auch hier ist daher Vorsicht bei der Beurteilung auf Grund der Jodzahl geboten.

Leitsätze.

I. Allgemeine Untersuchungsmethoden.

a) Brechungsvermögen.

Das Brechungsvermögen der Fette und Öle wird mit dem Refraktometer von Zeiß-Wollny ermittelt und zwar bei festen Fetten für die Temperatur von 40° C, bei Ölen für die Temperatur von 25° C. Man bedient sich hierfür eines Thermometers mit hundertteiliger Skala und beobachtet in der Nähe der Normaltemperaturen. Die Anwendung von Spezialthermometern, deren Einrichtung feste Grenzzahlen über das Brechungsvermögen zugrunde liegen, ist im Hinblick auf das ständige Schwanken dieser Zahlen nicht zu empfehlen.

b) Reichert-Meißl'sche Zahl und Verseifungszahl.

Die Reichert-Meißl'sche Zahl wird zweckmäßig ausschließlich nach der Arbeitsweise von Leffmann-Beam unter Verwendung von Glycerin und Natronlauge bei der Verseifung bestimmt; die Verseifungszahl wir gesondert ermittelt.

c) Jodzahl.

Unter Zugrundelegung der internationalen Atomgewichte für 1905 berechnet sich die zur Herstellung einer Kaliumbichromatlösung für die Titerstellung der Thiosulfatlösung erforderliche Menge Bichromat zu 3,8666 g.

d) Nachweis von Phytosterin.

Durch die Arbeiten von Bömer ist die Tatsache sichergestellt, daß tierische Fette nur Cholesterin, pflanzliche Fette Phytosterin enthalten. Der Nachweis des Phytosterins erfolgt am schärfsten und zuverlässigsten nach dem Verfahren von Bömer durch Bestimmung des Schmelzpunktes der aus dem unverseifbaren Anteil durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol abgeschiedenen Essigester des Cholesterin-Phytosteringemisches. Der korrigierte Schmelzpunkt des mehrfach aus Alkohol umkrystallisierten Cholesterinacetates der Tierfette liegt bei 114,3—115,3°. Der korrigierte Schmelzpunkt des ebenso gereinigten Phytosterinacetates aus Pflanzenfetten verschiedener Art bei 125,6—137,0°. Liegt der Schmelzpunkt der fünften Krystallisation des nach Bömer's Arbeitsweise erhaltenen Essigesters bei 117° oder höher, so ist die Gegenwart von Phytosterin und damit die Gegenwart eines Pflanzenfettes nachgewiesen. Nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse geht Phytosterin auch bei abnorm starker Fütterung der Tiere mit ölhaltigem Futter nicht in das Fett der Tiere über.

e) Reaktionen auf Baumwollsamenöl.

Die Reaktion von Bechi ist unempfindlich und unsicher. Die Reaktion von Halphen mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol hat sich als äußerst empfindlich erwiesen, jedoch ist zu beachten, daß die Reaktion auch eintritt, ohne daß ein Zusatz von Baumwollsamenöl vorliegt,

1. bei Butterfett aus der Milch von Kühen, die mit Baumwollsamenmehl gefüttert worden sind,
2. bei Schweineschmalz und Rinderfett unter den gleichen Umständen.

f) Reaktionen auf Sesamöl.

Zum Nachweise des Sesamöles dient in erster Linie die äußerst empfindliche Reaktion von Baudouin mit Furfurol und konzentrierter Salzsäure. Inwieweit bei starker Fütterung von Tieren mit sesamölhaltigen Futtermitteln der die Reaktion liefernde Körper des Sesamöles in das Körperfett oder das Milchfett übergeht, ist noch nicht ausreichend klargestellt.

Die Reaktion tritt in mäßiger Stärke ein bei reinen Olivenölen verschiedenster Herkunft; die aus solchen Ölen abgeschiedenen Fettsäuren sollen die Reaktion nicht liefern.

Ebenfalls sehr wertvoll ist die Reaktion von Soltsien mit Zinnchlorürlösung (Bettendorf's Reagens). Olivenöle, welche die Reaktion nach Baudouin geben, reagieren nicht mit Zinnchlorür. Fremde Farbstoffe, wie z. B. gewisse Teerfarbstoffe, welche bei Ausführung der Baudouin'schen Reaktion an Butterfett eine Rötung der Säureschicht liefern, sind bei dieser Reaktion ohne Einfluß.

g) Reaktion nach Welmans.

Die bislang vielfach als allgemeine Reaktion auf Pflanzenöle betrachtete Reaktion von Welmans mit Phosphormolybdänsäure ist unempfindlich und unzuverlässig.

II. Butter.

a) Brechungsvermögen.

Die Angaben des Spezialthermometers von Wollny sind in den Herbstmonaten für norddeutsche Butter nicht verwendbar, da in der Regel der überwiegende Teil der Proben positive Differenzen aufweist.

Da Zusätze von Kokosfett das Brechungsvermögen erniedrigen, so kann auch Butterfett mit negativer Differenz durch Kokosfett verfälscht sein.

Ein bestimmtes Schema für die Bewertung der Angaben des Butterrefraktometers läßt sich zurzeit nicht aufstellen.

b) Nachweis von Kokosfett.

α) Die Gegenwart erheblicher Mengen von Kokosfett kann an der starken Erhöhung der Verseifungszahl gegenüber der Reichert-Meißl'schen Zahl erkannt werden, da bei normaler Butter die Verseifungszahl in der Regel um etwa 195—208, im Mittel 200 Einheiten höher liegt als die Reichert-Meißl'sche Zahl.

β) Multipliziert man die Reichert-Meißl'sche Zahl mit 1,12 und zieht das Produkt von der Verseifungszahl ab, so erhält man in der Differenz diejenige Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche zur Sättigung der bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl nicht titrierten Fettsäuren aus 1 g Fett erforderlich sind. Dieser Wert liegt bei reinem Butterfett in der Regel zwischen 193 und 200, kann aber auch bis auf 190 sinken und zu 205 aufsteigen. Der entsprechende Wert für Kokosfett liegt etwa bei 250.

γ) Zusätze von Kokosfett erniedrigen ferner das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren und erhöhen das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren (Juckenack und Pasternack); auf die nicht unerheblichen Schwankungen dieser Werte bei reinem Butterfett ist Rücksicht zu nehmen.

δ) Das Verfahren von Polenske, welches auf der Titration der unter genau festgesetzten Umständen bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl überdestillierenden unlöslichen Fettsäuren beruht, erscheint zurzeit als das schärfste zum Nachweise des Kokosfettes.

Da es Butter gibt, welche — vielleicht infolge eines Einflusses der Fütterung — gegenüber der Reichert-Meißl'schen Zahl auffallend hohe Verseifungszahlen aufweist, so ist eine Nachprüfung des Wertes der obigen Verfahren gegenüber derartiger Butter besonders wünschenswert.

Inwieweit diese Untersuchungsmethoden zum Nachweise von Kokosfett in butterfetthaltiger Margarine anwendbar sind, dürfte ebenfalls noch klarzustellen sein.

Bei mäßigem Gehalt an Kokosfett, besonders an solchem, welches von Natur oder infolge besonderer Behandlung arm an Phytosterin ist, kann der Versuch eines Nachweises des Phytosterins fehlschlagen.

c) Beurteilung hinsichtlich des Fett- und Wassergehaltes.

Der Gehalt der Butter an Wasser und Fett wird durch die Bekanntmachung betr. den Fett- und Wassergehalt der Butter vom 1. März 1902 zu § 11 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 begrenzt.

d) Beurteilung auf Grund der Reichert-Meißl'schen und der Verseifungszahl.

Bei reinem Butterfett beträgt im allgemeinen die Reichert-Meißl'sche Zahl 24—32, die Verseifungszahl 220—232, jedoch kommen Überschreitungen dieser Grenzen nach oben und unten hin selbst bei Butter aus der Milch größerer Herden oder von Sammelmolkereien nicht selten vor. In Nord-Deutschland pflegt die Reichert-Meißl'sche Zahl im Zusammenhang mit dem Lak-

tationsstadium und den Fütterungsverhältnissen in den Herbstmonaten August bis November niedriger zu sein als in den übrigen Teilen des Jahres und kann in dieser Zeit unter sonst normalen Verhältnissen Werte bis zu 20 herab annehmen.

Bei abnormer Fütterung und Haltung, sowie bei Butterfett aus der Milch einzelner oder weniger Kühe, sind schon Reichert-Meißl'sche Zahlen unter 20 beobachtet worden.

Um ungerechtfertigte Beanstandungen reiner Butter mit niedrigen Zahlen zu verhindern, andererseits jedoch Butter, welche unter Ausnutzung obiger Umstände auf wissenschaftlicher Grundlage mit schwer oder gar nicht nachweisbaren Fremdfetten verfälscht ist, aus dem Handel fernzuhalten, ist es dringend erwünscht, unter Heranziehung aller milchwirtschaftlichen Institute eine staatliche Organisation ins Leben zu rufen, welche es ermöglicht, im Verdachtsfalle die Beschaffenheit der in allen deutschen Betrieben hergestellten Butter festzustellen. Die nachgewiesene Einfuhr verfälschter und verdächtiger Butter aus dem Auslande, besonders aus Holland und Rußland, läßt ferner den Wunsch nach entsprechenden Abwehrmaßregeln gerechtfertigt erscheinen.

III. Schweineschmalz.

a) Bedeutung der Refraktometerzahl und der Jodzahl für die Erkennung von Zusätzen fremder Fette.

1. Pflanzenöl. Die Refraktometerzahl des Schweinefettes steigt und fällt im allgemeinen mit der Jodzahl, man kann daher aus der Refraktometerzahl einen Schluß auf die ungefähre Höhe der Jodzahl ziehen.

Die Jodzahl des Schweineschmalzes ist je nach der Herkunft beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Deutsches, holländisches und dänisches Schmalz haben meist Jodzahlen von 48 bis 60, amerikanisches — abgesehen von dem sog. Neutral-lard — von 60 bis 70, chinesisches von 60 bis 80. Überschreitungen dieser Werte nach oben und unten hin kommen nicht selten vor. Die Jodzahl des flüssigen Anteils der Fettsäuren schwankt in der Regel zwischen 90 und 105, kann aber auch — wie beim chinesischen Schmalz — Werte bis zu 130 annehmen.

Es ist daher zurzeit nicht mehr angängig, feste Grenzzahlen zur Beurteilung von Schweineschmalz aufzustellen. Die Jodzahl ist mithin für den Nachweis von Pflanzenölen nur noch von nebensächlicher Bedeutung; ihre Feststellung kann im allgemeinen bei der praktischen Ausübung der Nahrungsmittelkontrolle unterbleiben, wenn die Refraktometerzahl normal ist. Nur bei abnormer Refraktometerzahl empfiehlt es sich, auch die Jodzahl zu bestimmen.

Im Verdachtsfalle ist die Prüfung auf Pflanzenöle stets nach dem Phytosterinacetat-Verfahren von Bömer vorzunehmen.

2. Talg. Bei der Erkennung von Talgzusätzen durch Bestimmung der Jodzahl ist zu berücksichtigen, daß auch nach unten hin bislang unbekannte Schwankungen der Jodzahl möglich sind.

b) Qualitative Reaktionen auf Pflanzenöle.

Die Reaktion auf Baumwollsamenöl von Bechi ist durch die von Halphen zu ersetzen; die Reaktion von Welmans ist zu streichen (vergl. Allgemeine Untersuchungs-Methoden).

Das Verfahren zur Prüfung auf Erdnußöl durch den Nachweis der Arachinsäure scheint in seiner Anwendung auf Schmalz noch nicht geprüft zu sein.

IV. Gesetzliche Bestimmungen über butter- und butterschmalzähnliche sowie schweineschmalzähnliche Zubereitungen.

Es ist wünschenswert, daß durch Erlasse von zuständiger Stelle in bindender Weise die Grundsätze festgelegt werden, nach welchen zu entscheiden ist, wann ein Fett als eine der Milchbutter, dem Butterschmalz oder dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitung im Sinne des § 1 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 betr. den Verkehr mit Butter u. s. w. angesehen werden soll.

V. Olivenöl.

a) Reaktion auf Sesamöl.

Bei der Untersuchung auf Sesamöl ist zu berücksichtigen, daß auch reine Olivenöle mit Furfurol und Salzsäure eine mäßige Rotfärbung liefern (s. unter „Allgemeine Untersuchungs-Methoden").

b) Grenzen der Jodzahl.

Die Jodzahl schwankt im allgemeinen zwischen 79,5 und 88, doch sind auch schon an zweifellos reinen Olivenölen Jodzahlen bis zu 94 beobachtet worden.

Hieran schloß sich der Vortrag:

Über die holländische Staatsbutterkontrolle.

Von

Dr. A. J. Swaving,
Direktor der landwirtschaftlichen Reichsversuchsstation zu Wageningen (Holland).

Sehr verehrte Herren! Indem ich zunächst meinen Dank aussprechen möchte für die Erlaubnis, meinen spät angemeldeten Vortrag in der heutigen Sitzung halten zu dürfen, kann ich Ihnen die Versicherung geben, daß wir in Holland großen Wert darauf legen, den deutschen Kollegen einen richtigen Einblick in die jetzigen Verhältnisse der hollländischen Staatsbutterkontrolle zu geben und daß es der holländischen Regierung angenehm ist, daß die Gelegenheit geboten wurde, jenes System hier auseinander zu setzen.

Ich will gestehen, daß es einen gewissen Mut erfordert, hier über holländische Butter zu sprechen, besonders wo noch vorhin vom Herrn Vorredner auf die verfälschte Butter hingewiesen worden war, welche aus Holland herstammt und welche Deutschland gewissermaßen überschwemmt haben soll.

Trotzdem habe ich es gerne übernommen, vor Ihnen über holländische Butter zu sprechen, denn es gibt, Gott sei Dank, noch reine holländische Butter genug und das Kontrollsystem, wofür ich hier eintreten möchte, verdient jedes Zutrauen; es gibt absolute Sicherheit für die Reinheit der kontrollierten Butter.

Daß Sie, meine Herren, einem gewissen Teile der holländischen Butter großes Mißtrauen entgegenbringen, dazu sind Sie meiner Meinung nach vollständig berechtigt und ich teile vollkommen Ihre Entrüstung über jene Butterpfuschereien, welche uns und auch Ihnen in Ihren wirtschaftlichen Interessen großen Nachteil bringen und bereits gebracht haben.

Fast 13 Jahre habe ich mich als Sachverständiger der holländischen Regierung mit den Butterfälschern herumgeplagt und gelang es mir nur in wenigen Fällen, eine gründliche Bestrafung der Schuldigen zu erzielen. Es handelt sich nur um 15 bis 20 Personen, welche in Holland die Butterfälschung im Großbetrieb ausführen. Diese haben eine Art Syndikat gebildet und unterstützen sich gegenseitig, wenn der eine oder andere von ihnen verfolgt wird. Das Schlimmste ist aber, daß es leider auch in Deutschland Chemiker gibt, die ich nicht mit dem Namen Kollegen bezeichnen möchte, welche es hinsichtlich eines elastischen chemischen Gewissens mit dem notorischen Fälscher aufnehmen.

Auch bei uns in Holland, sowie in Belgien und Frankreich gibt es derartige Personen, die nur bemüht sind, dem Richter Zweifel einzuflößen und auf diese Weise eine Freisprechung hervorzurufen. Es sollten doch die Gerichte nur offiziell anerkannte unparteiische Sachverständige zulassen.

Die Fälschung holländischer Butter wird von einer bestimmten Gruppe von Fabrikanten betrieben, die uns sehr gut bekannt sind, und wenn ich Ihnen die Namen nennen würde, so würden Sie jedenfalls darunter viele finden, die auch Ihnen schon einen sehr berechtigten Grund zur Beanstandung ihrer Kunstprodukte gegeben haben.

Zweifellos geht aus dem Gesagten hervor, daß wir in Holland die nämlichen Zwecke verfolgen wie Sie, nämlich die Unterdrückung der Butterverfälschungen. Es wird uns gelingen, diesen ein Ende zu bereiten, denn jener elende Schmarotzerpilz der ehrlichen Butterbereitung soll ohne jegliche Nachsicht sobald wie möglich völlig abgetötet werden. Wir möchten, insofern sich dazu Gelegenheit bietet, um Ihre geschätzte Mitwirkung dabei bitten. Wir wollen nachher sehen, auf welche Weise wir Ihnen reine holländische Butter liefern können.

Zunächst einiges über den Ursprung der Butterfälschungen.

Seitdem Mège-Mourier die Margarine als billigen Butterersatz in die Welt geschickt hatte, wurde auch der Butter Margarine beigemischt oder gar die Margarine als Butter verkauft. Diesem groben Betrug suchten die verschiedenen Länder durch besondere Margarine-Gesetze alsbald ein Ende zu machen.

Schlimmer wurde es aber, als sich die methodische Fälschung auftat und Fettgemische herstellte, deren Zusammensetzung bei der Untersuchung Zahlen aufweisen, die mit solchen, die sich in Butter vorfinden können, übereinstimmen.

Die schwankende Zusammensetzung der reinen Butter war ein günstiger Umstand für die chemischen Anwälte der Pfuscher, um ihre Sache vor den Gerichten zu verteidigen. In der ersten Zeit zeigte die holländische Pseudo-Butter Reichert-Meißl'sche Zahlen von 18—22; jetzt, wo ihnen zu nahe auf den Leib gerückt wird, begnügen sie sich mit einem mäßigeren Gewinn und jetzt weist jene Pseudo-Butter in der Regel die Zahlen 24—26 auf. Immerhin machen sie damit noch ein gutes Geschäft. Wie vorhin von mir erwähnt wurde, ist es den Gegensachverständigen öfters gelungen, Freisprechung zu bewirken, und war damit die Erfolglosigkeit der heutigen chemischen Untersuchung der Butter für sich allein bei der hier in Frage kommenden Fälschungsart durchschlagend bewiesen.

Es taten sich deswegen in der Provinz Friesland die Interessenten der Molkereien zusammen behufs Gründung einer Kontrollstation, welche die Butterbereitung an Ort und Stelle kontrollieren sollte. Die Station garantierte für die Reinheit ihrer Butter den auswärtigen Konsumenten gegenüber. Alsbald verbreitete sich dieses System in den anderen Provinzen Hollands und so sind jetzt 8 Butterkontrollstationen in Tätig-

keit (Leeuwarden, Groningen, Deventer, Leyden, Eindhoven, Maastricht, Assen und Middelburg).

Die Kontrolle beruht auf folgender Einrichtung:

Sofern es dem Direktor oder dem Kontrolleur einer Kontrollstation wünschenswert erscheint, werden vom letztgenannten in den Molkereien an den Butterbereitungsstellen von der in seiner Gegenwart gemachten Butter Proben entnommen. Indem man nun die Zusammensetzung einer derartigen, an einer Bereitungsstelle entnommenen Probe mit derjenigen einer versandten oder verkauften Butter derselben Herkunft und der nämlichen Jahreszeit der Bereitung vergleicht, — bei dieser Vergleichung muß unter gewöhnlichen Umständen die Zusammensetzung der beiden Proben die gleiche sein — ist die wechselnde chemische Zusammensetzung der Butter nicht länger ein Hindernis, um in jedem einzelnen Falle mit absoluter Gewißheit eine Erklärung über die Reinheit der Ware abgeben zu können. Sogar die geringste Verfälschung wird bei diesem Verfahren sofort ans Tageslicht treten.

Von der großen Wichtigkeit dieser Butterkontrollstationen für den Ruf der holländischen Butter auf dem Weltmarkt überzeugt, hat die holländische Regierung ihnen eine staatliche Schutzmarke verliehen und ihnen zur Sicherung ihres Fortbestehens zu gleicher Zeit eine finanzielle Unterstützung angedeihen lassen.



Fig. 2.

Diese Schutzmarke (Fig. 2) wird aus einer bestimmten dünnen Papiersorte angefertigt und von der Regierung den Interessenten auf ihre Kosten zur Verfügung gestellt. Sie wird auf die Butter selbst mit Hilfe eines Stempels, der runde Holzblöckchen mit scharfen Rändern trägt, fest eingedrückt. Sobald die Marke in der Weise eingedrückt wird, wird sie zerschnitten; das Ganze bleibt aber gut leserlich auf der Butter; nur beim Versuch, die Schutzmarke herunterzunehmen wird das dünne Papier stückweise zerrissen, sodaß es nicht zum zweitenmal verwendet werden kann.

Auf der Schutzmarke wird seitlich ein je nach der zuständigen Kontrollstation verschiedener, von der Regierung bestimmter Buchstabe angebracht und das, was sie sonst noch zur Erkennung der Herkunft der betreffenden Ware durch die bei der Kontrolle tätigen Beamten für notwendig hält.

Jeder, der dieses mit der Schutzmarke versehene Papier erhält, das in fünf verschiedenen Größen, jede für eine bestimmte Menge Butter bestimmt, abgegeben wird, hat streng dafür Sorge zu tragen, daß dasselbe nur bei der von ihm abgegebenen Butter verwendet wird.

In den der Kontrolle unterstellten Molkereien werden mindestens zweimal monatlich von der in Gegenwart des Kontrolleurs bereiteten Butter Proben genommen und in der Kontrollstation chemisch untersucht. Außerdem sind die Molkereien zu einer genauen Buchführung über die Posten expedierter Butter, wobei die Nummern der verbrauchten Schutzmarken vermerkt werden, verpflichtet. Es kann infolgedessen mit Leichtigkeit die Identität einer mit der Schutzmarke versehenen Butter nachgewiesen werden.

Da die niederländische Regierung die Staatsmarke eingeführt hat, sind die Kontrollstationen der Staatskontrolle unterstellt worden, welche vom Staatsbutterinspektor

mit 11 Butterkontrolleuren und von der Reichs-Molkerei-Versuchsstation zu Leyden ausgeübt wird.

Der widerrechtliche Gebrauch der staatlichen Schutzmarke wird jetzt, infolge einer neueren Gesetzgebung, mit Gefängnis bestraft. Ich kann Ihnen die Versicherung geben, daß sehr scharf darauf geachtet wird, dieses Gesetz durchzuführen, und daß alle Übertretungen strenge bestraft werden. Es sind bereits in dem Sinne Anweisungen gegeben worden.

Daß mit der Garantiemarke gefälscht werden kann, ist natürlich nicht zu bestreiten, ebensowenig wie dies bei den Banknoten verhindert werden kann. Unsere Staatsbuttermarken haben aber den Vorzug, daß sie gestatten, mit Hilfe der Marke und Nummer den Fälscher sofort zu erkennen.

Die Aufnahme zur Kontrolle erfolgt nach Prüfung der Betreffenden durch eine Kommission. Personen, welche keinen guten Ruf haben oder direkt oder indirekt an der Fabrikation oder dem Verkauf von Margarine oder von anderen Fremdfetten interessiert sind, können nicht aufgenommen werden.

Die Regierung hat allgemeine Vorschriften erlassen, von welchen hier einige erwähnt werden mögen:

Die Statuten sollen der Regierung alle die Befugnisse gestatten, die erforderlich sind, um dieselbe Kontrolle wie die Kontrollstationen ausüben und gleichfalls ferner die Direktion kontrollieren zu können; die Statuten u. s. w. müssen mithin der Regierung zur Genehmigung unterbreitet werden.

Die allgemeinen Vorschriften sind die folgenden:

a) Sowohl Butterhändler wie Butterproduzenten können sich unter Kontrolle stellen.

b) Die Mitglieder müssen einen guten Ruf haben und als Rechtspersonen auftreten können. Auch die Kontrollstation oder die Körperschaft, von der die Gründung derselben ausgeht, soll das Recht der juristischen Person besitzen.

c) Die Mitglieder der Station dürfen weder direkt noch indirekt an der Fabrikation oder dem Verkauf von Margarine interessiert sein (Margarine im Sinne des Buttergesetzes). Ebenso wenig dürfen sie sich mit Fabrikation oder Handel von Ölen und sonstigen Fettstoffen, für sich allein oder gemischt, befassen, die zum menschlichen Gebrauch geeignet sind und dazu dienen können, Naturbutter zu verfälschen und die in dem Verzeichnis, das noch von der Regierung publiziert werden soll, aufgeführt sind.

Sie sollen vorbenannte Fette oder Öle nicht transportieren lassen, weder ein- noch ausführen, dieselben nicht in ihren Fabriken, Kellern, Speichern und Läden noch auf ihren Fabrikterrains oder auf anderen Fabrikations-, Verkaufs- und Lagerplätzen vorrätig haben.

d) Butterhändler dürfen keine andere Butter kaufen und Butterproduzenten keine andere Butter zukaufen als solche, die von einem Angehörigen einer der der Staatskontrolle unterstellten Kontrollstation herstammt.

Butter, die dieser Verordnung zuwider gekauft oder zugekauft wird, unterliegt den Bestimmungen über Fette und Öle unter 2. Absatz.

Diese Bestimmungen haben ebenfalls Gültigkeit für die Vorstandsmitglieder, Direktoren und Besitzer oder Theilhaber von Molkereien.

e) Die Butterproduzenten sind verpflichtet, ein nach dem Ermessen der Regierung eingerichtetes Verzeichnis zu führen über:

die von ihnen produzierten Buttermengen,

jeden von ihnen abgegebenen Posten Butter, insofern dieser 5 kg oder mehr beträgt; außerdem die Gesamtmenge der in kleineren Partien abgegebenen Butter,

jeden Posten zugekaufter Butter,

Namen und Wohnsitz derjenigen, an die sie Butter im Gewicht von 5 kg oder mehr abgegeben haben und von denen sie Butter zukauften.

f) Die Butterhändler sind verpflichtet, ein nach dem Ermessen der Regierung eingerichtetes Verzeichnis zu führen über:

jeden erhaltenen Posten Butter,

jeden von ihnen abgegebenen Posten Butter von 5 kg oder mehr; außerdem die Gesamtmenge der in kleineren Partien abgegebenen Butter.

Namen und Wohnsitz derjenigen, an die sie Butter im Gewicht von 5 kg oder mehr abgegeben haben und von denen sie Butter gekauft haben.

g) Die Butterproduzenten und Butterhändler sind verpflichtet, den Beamten, die mit der von der Kontrollstation auszuübenden Kontrolle beauftragt sind, sowie auch den Beamten, denen die Ausführung der Staatskontrolle obliegt, zu den sub c Absatz 2 erwähnten Stellen zu jeglicher Zeit und ohne jeglichen Vorbehalt, freien Eintritt zu gewähren.

Sie sollen diesen Beamten jede gewünschte Auskunft erteilen und ihnen auf Verlangen Einblick in das gemäß den Bestimmungen sub e und f geführte Verzeichnis erlauben, ihnen gestatten, unentgeltlich Proben zu nehmen, sowohl von der Butter als auch von den Rohstoffen, aus denen sie bereitet werden, und ihnen auf Verlangen dabei behilflich sein.

Zur besseren Beurteilung der Zusammensetzung der kontrollierten holländischen Butter und behufs Orientierung über ihren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren erscheinen regelmäßig und dreimonatlich Veröffentlichungen über die Zusammensetzung der holländischen Butter, herstammend aus den der Staatskontrolle unterstellten Molkereien [1]).

Aus diesen Veröffentlichungen ist ersichtlich, daß die besonders von den holländischen Butterfälschern und von ihren zu den Gerichten herbeigerufenen Sachverständigen verbreitete Meinung, daß die holländische Butter zu allen Jahreszeiten hindurch einen auffallend niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren aufweise, eine unrichtige ist.

Derartige Auffassungen zu widerlegen, ist der Zweck jener Veröffentlichungen, welche von der Reichsmolkereiversuchsstation herausgegeben werden; sie werden auch dazu beitragen, der öffentlichen Meinung hinsichtlich unserer reinen Butter eine bessere Wendung zu geben.

Während der Sitzungen des ersten internationalen milchwirtschaftlichen Kongresses zu Brüssel im Jahre 1903, stellte es sich heraus, daß man, besonders in Belgien und in Frankreich der holländischen Butter ein ganz besonders großes Mißtrauen entgegenbrachte. — Auch das neue System der holländischen Butterkontrolle, welches von den holländischen Vertretern aufs wärmste verteidigt wurde, fand damals keinen Anklang.

Ich muß offen gestehen, daß man wirklich einigermaßen Recht hatte, der holländischen Butter zu mißtrauen. Die ehrlosen Butterfälscher und unser verspätetes Eingreifen waren daran schuld.

Seitdem es nun dem Auslande allmählich klar geworden ist, daß wir den Butterfälschern gehörig auf die Finger sehen, und daß unser Kontrollsystem gewissenhaft und konsequent durchgeführt wird, hat sich die öffentliche Meinung geändert.

In den benachbarten Ländern ist man jetzt davon überzeugt, daß man aus Holland auch reine Butter beziehen kann, allerdings zu höheren Preisen wie die, welche für die von den Butterfälschern gelieferte verfälschte Butter verlangt werden. Es ist ja klar, daß die reine Butter teurer sein muß, und daraus geht hevor, daß die Einfuhr der verfälschten Butter sowohl Ihre einheimische Butterproduktion wie unseren Export nach Deutschland und nach anderen Ländern schädigt. Sie haben

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1905, 9, 414 und 784.

daher ganz recht, — und Herr Dr. Farnsteiner hat dies vorhin auch schon hervorgehoben — wenn Sie mehr Maßregeln wider die verfälschte holländische Butter verlangen.

Sie verteidigen die Interessen Ihrer einheimischen Molkereien und Ihrer Konsumenten; seien Sie überzeugt, m. H., daß wir Ihnen vollständig beipflichten und wir Ihnen sehr gerne unsere Mithilfe leihen werden, wo es gilt, den aus Holland herrührenden Butterverfälschungen entgegenzutreten.

Jedwede Auskunft wird Ihnen sofort von der niederländischen Staatsbutterinspektion (Staatsbutterinspektor Herr J. G. Bielemann in Utrecht) oder von der Reichsmolkereiversuchsstation zu Leyden (Direktor Herr Dr. Th. van Sillevoldt) erteilt werden. Sobald Sie eine Butterprobe beanstanden sollten, welche die niederländische Staatskontrollmarke trägt, so fragen Sie nur mit Angabe der laufenden Nummer und des Anfangsbuchstabens, welche beide auf der Kontrollmarke verzeichnet sind, in Leyden an, welchen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren diese Probe ausweisen soll. — Die Übereinstimmung mit Ihrer Analyse wird die Reinheit der Butter darlegen.

Sollte es sich um nichtkontrollierte Butter handeln, so sind obengenannte Staatsbeamte vom Ministerium ermächtigt, Ihnen auch darüber jede mögliche Auskunft zu geben, ja sogar vor den deutschen Gerichten Aussage zu machen, um Ihnen bei der Verfolgung und Bestrafung der holländischen Butterfälscher hilfreiche Hand zu bieten. Ich erinnere hier daran, daß ich persönlich bereits dreimal vor belgischen Gerichten in Butterverfälschungsprozessen aufgetreten bin und daß auch die Herren Dr. van Sillevoldt und J. G. Bielemann in gleicher Hinsicht in Belgien und in Deutschland gehört worden sind. Daß die öffentliche Meinung durch dieses Auftreten von holländischen Staatsbeamten und durch ein besseres Verständnis der Einrichtungen unseres Butterkontrollsystems bereits eine Änderung erlitten hat, dürfte wohl feststehen; es geht dies übrigens auch aus mancherlei anderen Umständen hervor, wovon ich nur folgendes anführen will: Belgien z. B. hat am Schlusse des vorigen Jahres eine Kgl. Verordnung erlassen, in der u. a. eine untere Grenzzahl von 28 für die Reichert-Meißl'sche Zahl festgesetzt worden ist, für alle diejenige Butter, über deren Reinheit keine offizielle Garantie gegeben werden kann; andererseits wird aber die mit der holländischen Kontrollmarke versehene Butter in Belgien auch zugelassen, wenn sie eine niedrigere Reichert-Meißl'sche Zahl als 28 aufweisen würde. Damit ist in Belgien die Einfuhr der methodisch gefälschten holländischen Butter mit Reichert-Meißl'schen Zahlen von 24—26 unmöglich geworden.

Wenn ich auch der Ansicht bin, daß es unwissenschaftlich ist, Grenzzahlen für reine Butter festzustellen und ich mich auf dem obengenannten Kongreß zu Brüssel dagegen ausgesprochen habe, so habe ich trotzdem nichts dagegen, eine hohe Reichert-Meißl'sche Zahl als Grenzwert festzusetzen, wenn nur die Butter mit einer niedrigen Zahl, über deren Reinheit eine sichere Garantie geleistet werden kann, nicht der Zurückweisung unterliegt. Der Zweck der Feststellung einer Grenzzahl ist doch nur der, die verfälschte Butter fernzuhalten. Ich würde daher lieber die Grenzzahl auf 32 statt auf 28 festgesetzt sehen; nur kein halbes Verfahren! Machten die Fälscher bei der Reichert-Meißl'schen Zahl 24—26 ein sehr gutes Geschäft, indem sie schlechte Butter mit einer hohen Reichert-Meißl'schen Zahl mit Neutrallard, Kokosfett u. s. w. vermischten, so bleibt bei einer Grenzzahl 28 immer noch die Möglichkeit offen ein Geschäftchen zu machen, indem eine Mischung von australischer Butter mit anderen Fetten vorgenommen werden kann.

Als ich am 24. April d. J. die Ehre hatte, in Cöln der Sitzung des Verbandes der rheinischen Nahrungsmittelchemiker beizuwohnen, hob ich auch die Bedeutung einer höheren Grenzzahl hervor. Es hat für uns in Holland großen Wert, daß gerade die Herren Kollegen, die nahe an der holländischen Grenze wohnen, die Überzeugung gewonnen haben, daß unsere Staatsbutterkontrolle volles Vertrauen verdient. Herr Dr. Heckmann, Vorsitzender des oben erwähnten Verbandes, wird mir wohl erlauben, hier die Eingabe zu erwähnen, welche vom Verbande an Se. Exzellenz den Minister für Landwirtschaft zu Berlin eingereicht worden ist, es heißt darin:

„Zwar hat in den letzten Jahren auch die niederländische Regierung den Butterfälschungen ihre Aufmerksamkeit geschenkt und haben sich die Mehrzahl der holländischen Butterproduzenten zusammengeschlossen, um unter Aufsicht der Regierung unverfälschte Butter herzustellen, jedoch wurde damit die Einfuhr gefälschter Butter nur wenig eingeschränkt, vielmehr wird nach wie vor in Deutschland holländische Butter, welche der Fälschung dringend verdächtig ist, zu billigerem Preise angeboten, als für Butter auf dem holländischen Markte der Kgl. Butterminen erzielt wird."

Sie sehen hieraus, m. H., die Bestätigung meiner Aussage: Es ist gerade die verfälschte holländische Butter, die Deutschland teilweise überschwemmt hat, weil unsere reine Butter ebensowenig wie Ihre reine deutsche Butter mit solcher hat konkurrieren können. Fordern Sie holländische Butter mit der Reichsmarke, verweigern Sie die nichtkontrollierte, meist verfälschte Butter.

Es heißt in der obenerwähnten Eingabe weiter:

„Hohes Ministerium wolle ein Gesetz erlassen, welches die Einfuhr der unter holländischer Staatskontrolle stehenden Butter ohne irgendwelche Einschränkung gestattet; alle übrige von Holland kommende Butter darf dagegen nur an bestimmten Einfuhrstellen eingeführt werden, unterliegt dort einer Kontrolle ähnlich derjenigen der Fleischbeschau und wird, sofern die Prüfung eine unter 28 betragende Reichert-Meißl'sche Zahl ergibt, von der Einfuhr ausgeschlossen.

Wir sehen bei den Vorschlägen von der regelmäßigen Untersuchung der unter holländischer Staatskontrolle stehenden holländischen Butter um deswillen ab, weil dieser Butter bezüglich ihrer Beschaffenheit berechtigtermaßen ein größeres Vertrauen entgegengebracht werden darf, und dieselbe außerdem bei den regelmäßigen Untersuchungen von Nahrungsmitteln einer Prüfung unterliegt.

In allen zweifelhaften Fällen über die Beschaffenheit der unter holländischer Staatskontrolle stehenden holländischen Butter, deren Herkunft durch Zeichen und Nummer der amtlichen Schutzmarke mit Sicherheit festgestellt werden kann, sichert die holländische Behörde, namentlich die Reichs-Molkereiversuchsstation in Leyden, eingehende Auskunft zu."

Ich will, m. H., in Anbetracht der vorgeschrittenen Zeit hiermit schließen. Ich hoffe, daß Sie einen Einblick in das System der holländischen Staatsbutterkontrolle und auch die Überzeugung gewonnen haben werden, daß jenes System Ihr volles Vertrauen verdient; ferner daß unser Verfahren bereits bedeutende Resultate erzielt hat und daß es uns gelingen wird, die Verfälschungen, wie sie jetzt von einer Anzahl holländischen Butterfälschern getrieben wurden, vollständig zu unterdrücken.

Wenn auch andere Länder einen Erfolg in der gesetzlichen Vorschrift eines Zusatzes von Sesamöl zur Margarine zu erzielen glauben, so ist solches meiner Meinung nach in unserem Lande nicht zutreffend und ich habe die persönliche Überzeugung, daß auch in den Ländern, in denen der Sesamölzusatz gesetzmäßig geregelt worden ist (Deutschland und Belgien), die Gesetzgebung keine genügende Ergebnisse aufzuweisen im stande ist; zunächst, weil nicht nur Margarine, sondern auch ver-

schiedenartige andere Fette zur Butterverfälschung Verwendung finden, ferner weil immerhin in zweifelhaften Fällen die absolute Gewißheit des chemischen Nachweises des Sesamöls im Stiche läßt, zumal da behauptet wird, daß das Sesamöl bisweilen in das Butterfett übergehen könnte.

Jedenfalls dürfte zuzugeben sein, daß es einem jedem Lande freigelassen werden muß, die ihm geeignet erscheinenden Schutzmaßregeln zur Abwehr des Betruges zu ergreifen; mögen andere Länder den Sesamölzusatz bevorzugen, bei uns dagegen ist ganz entschieden das Kontrollsystem am Platze.

Sobald es gelingen wird, unsere Bauernbutter einer ständigen Kontrolle zu unterstellen und sobald das Ausland allgemein unsere Schutzmarke anerkennt, — Untersuchung und Einziehung von Informationen über Herkunft und Zusammensetzung bei den niederländischen Behörden natürlich vorbehalten — dann, m. H., glaube ich bestimmt, daß die Zeit gekommen ist, wo die holländische Regierung das Verbot der Ausfuhr nichtkontrollierter holländischer Butter in Erwägung ziehen wird.

Darauf folgte der Vortrag:

Über holländische Butter.

Von

Dr. A. Juckenack (Referent) und Dr. R. Pasternack.

Wir hatten anfangs beabsichtigt, an dieser Stelle auch die Organisation der holländischen Staats-Butterkontrolle zu erörtern, zumal wir in Berlin Gelegenheit hatten, von einem dorthin entsandten amtlichen Sachverständigen der holländischen Regierung zuverlässigen Aufschluß über die einschlägigen Verhältnisse zu bekommen. Wir nehmen aber nunmehr von dieser Erörterung Abstand, nachdem die Regierung der Niederlande Vertreter mit der Teilnahme an unserer Versammlung und mit der Erstattung eines Berichtes über das System der niederländischen Staats-Butterkontrolle beauftragt hat.

Jeder von uns, in dessen Wirkungskreise der Verkehr mit holländischer Butter eine Rolle spielt, weiß von der Schwierigkeit der einwandsfreien Beurteilung eines Teiles der von Holland eingeführten Butter, sowie von der Schwierigkeit der Durchführung von Maßnahmen zur Verhinderung des Vertriebes verfälschter holländischer Butter zu berichten. Nach allen Erfahrungen, die bisher gesammelt und auch zum Teil veröffentlicht oder im Anschluß an Gerichtsverhandlungen durch die Presse bekannt geworden sind, kann es nicht zweifelhaft sein, daß in Holland große Mengen verfälschter Butter hergestellt und von dort versandt worden sind. Dies ist auch der holländischen Regierung sehr wohl bekannt, und die von ihr getroffenen Maßnahmen bezwecken daher, in Holland die ehrlichen, durch die Fälscher schwer geschädigten Produzenten zu schützen und dem Auslande die Überzeugung beizubringen, daß Holland bestrebt ist, reine Waren auszuführen und das Ansehen seines Butterhandels zu kräftigen. Es läßt sich zurzeit noch nicht übersehen, ob die Maßnahmen der holländischen Regierung ausreichen werden, uns vor der Einfuhr verfälschter holländischer Butter wirksam zu schützen. Jedenfalls besteht für uns die Gefahr, daß, solange es in Holland noch möglich ist, in großem Umfange verfälschte Butter herzustellen, sich in Deutschland auch gewissenlose Händler finden werden, welche den Bezug der billigeren verfälschten Butter der Einfuhr reiner, mit staatlicher Kon-

trollmarke versehener Butter vorziehen werden. Es sei damit nicht etwa behauptet, daß alle ohne staatliche Kontrollmarke zu uns kommende holländische Butter verfälscht ist; aber jedenfalls ist derartige Butter zurzeit mit besonderer Vorsicht zu behandeln. Das holländische Margarine-Gesetz gibt den Fälschern dort zurzeit noch die Möglichkeit, Gemische aus Butter und anderen Fetten in jedem Verhältnis herzustellen, weil nach dem holländischen Gesetz als Margarine alle diejenigen der Butter ähnlichen Fettgemische zu betrachten sind, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Allerdings sollen diese Gemische als „Margarine" gekennzeichnet werden; aber auf Grund des deutschen Fleischbeschaugesetzes ist es nicht möglich, diese Gemische, wenn sie nicht den Bestimmungen des deutschen Margarinegesetzes entsprechend hergestellt sind, also nur Spuren von Milchfett und außerdem Sesamöl enthalten, als „Margarine" nach Deutschland einzuführen und hier als Butter zu vertreiben. Es ist aber die Einfuhr dieser Gemische als „Butter" zurzeit kaum zu verhindern. Mithin wird sich sehr wahrscheinlich für Holland schon im Interesse der holländischen Butterproduzenten und -händler die Notwendigkeit herausstellen, die Herstellung von Margarine ähnlichen gesetzlichen Bestimmungen zu unterwerfen, wie dies in Deutschland im § 1, Abs. 2, § 3 und § 6 des Gesetzes vom 15. VI. 1897 und auch in anderen Staaten geschehen ist. Die Erfahrung hat zudem bei uns gelehrt, daß auch der Margarinehandel — und zwar mit Recht — ein großes Interesse an der Verhinderung des Vertriebes verfälschter Butter hat. Deutschland hat zweifelsohne ein großes Interesse an den Maßnahmen, die die holländische Regierung zum Schutz des Verkehrs mit reiner holländischer Butter ergreift, weil durch die Einfuhr verfälschter holländischer Butter nicht nur die Konsumenten, sondern auch die deutschen Produzenten und der deutsche Butterhandel schwer geschädigt werden. Infolgedessen ist auch in Deutschland die kürzlich eingeführte staatliche niederländische Butterkontrolle nur zu begrüßen, und wir können dem deutschen Butterhandel nur empfehlen, bei der Einfuhr von Butter aus Holland lediglich die mit der staatlichen Kontrollmarke versehene Ware zu beziehen. Mögen diejenigen holländischen Butterfabrikanten, die sich nicht der staatlichen Kontrolle unterstellen, oder die eines Anschlusses an die Kontrollstationen nicht für würdig befunden werden, zusehen, wo sie ihre Ware außerhalb Deutschlands los werden!

Besondere Beachtung verdient nach dieser Richtung die neue Kgl. belgische Verordnung über den Verkehr mit Butter vom 21. XI. 1904, nach der anormale Butter, deren Reinheit durch eine amtliche Kontrolle ihrer Herkunft und Behandlung nicht festgestellt ist, nicht feilgehalten, verkauft oder sonst in den Verkehr gebracht werden darf. Anormale Butter im Sinne dieser Verordnung ist diejenige Butter, deren Reichert-Meißl'sche Zahl unter 28 liegt und die eine oder die andere der nachfolgenden Eigenschaften zeigt:

Refraktion bei 40° höher als 44 (+ 0,2);
Verseifungszahl unter 222;
Spezifisches Gewicht unter 0,865 bei 100°;
Hehner'sche Zahl über 88,5 usw.[1])

Es kann kaum Bedenken unterliegen, daß diese Verordnung die Einfuhr verfälschter und verdächtiger holländischer Butter nach Belgien verhindern und den Vertrieb von Butter, die unter staatlicher Aufsicht gewonnen ist, begünstigen will.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 383—384.

Die deutsche Landwirtschaft und der deutsche Butterhandel dürften an ähnlichen Schutzmaßnahmen ebenfalls ein Interesse haben und wir könnten von unserem Standpunkte ähnliche gesetzliche Bestimmungen nur begrüßen.

Deutschland ist nach England das größte Absatzgebiet für holländische Butter. Die deutsche Einfuhr beträgt nach Schätzung der holländischen Regierung etwa 7—8 Millionen Kilogramm, also für etwa 15 Millionen Mark. Diese Butter stammte, wie die Erfahrung gelehrt hat, bisher zum erheblichen Teil von Fälschern oder der Fälschung dringend verdächtigen Personen. Es ist daher leicht ersichtlich, welches wirtschaftliche Interesse uns veranlassen muß, dem Verkehr mit holländischer Butter bei der Nahrungsmittelkontrolle besondere Beachtung zu schenken. Auf die Arten der Verfälschung wollen wir nicht näher eingehen. Es ist hierüber schon viel geschrieben und in unseren Kreisen bekannt geworden. Eine zu eingehende Behandlung dieser Frage würde nur geeignet sein, unseren Fälschern Anregungen zu bieten. In den letzten Monaten haben wir sehr häufig die Beobachtung gemacht, daß holländische Butter mit Borsäuremengen bis zu 3,26 g auf 1 kg Butter nach Deutschland kam. Diese Butter war nicht mit Kontrollmarken versehen und stammte größtenteils von Firmen, die früher Butter mit einem erheblichen Gehalt an Fremdfetten eingeführt hatten. Zuverlässigen Nachrichten zufolge ist der Borsäuregehalt dieser Butter darauf zurückzuführen, daß in neuerer Zeit in Holland vielfach billige, mit Borsäure konservierte Kolonialbutter unter die holländische Butter gemischt wird. Um das Publikum vor einer derartigen Ware zu schützen, erscheint es zweckmäßig die Importeure zunächst zu warnen und alsdann im Wiederholungsfalle strafrechtlich zu verfolgen. Bei den Preisen derartiger Butter im Verhältnis zu den Normalpreisen für reine Butter und bei der ganzen Kenntnis der Verhältnisse im holländischen Butterhandel müssen sich die betreffenden Importeure schon sagen, daß sie reine Ware nicht erhalten und auch nicht erhalten können.

Nach neueren Beobachtungen von Dosquet-Manasse besteht nicht nur eine direkte, sondern auch eine indirekte Gefahr bei dem Genuß älterer borsäurehaltiger Fette und Eiweißstoffe, weil die Borsäure geeignet ist, gewisse Zersetzungsvorgänge nicht aufzuhalten, aber zu verdecken.

An der Ausfuhr nach Deutschland sind zunächst die holländischen Provinzen Limburg und Nordbrabant, außerdem auch Overijssel und Gelderland beteiligt.

Es ist erfreulich, daß sich die holländische Regierung entschlossen hat, regelmäßig über die Zusammensetzung der Butter aus den der Staatskontrolle unterstellten Molkereien zu berichten. Diese Berichte umfassen je ein Vierteljahr, erscheinen aber erst 6 bis 8 Wochen nach Quartalsschluß. Infolgedessen haben sie für den mit der Nahrungsmittelkontrolle betrauten Chemiker, der seine Gutachten bald nach Abschluß der Untersuchung erstatten soll, noch nicht den Wert, den sie bei häufigerem Erscheinen haben könnten und würden. Es ist daher zu wünschen, und es würde im holländischen und deutschen Interesse liegen, die Zusammenstellungen monatlich zu veröffentlichen. Ich bin überzeugt, daß unsere Fachpresse gern regelmäßig ihre Spalten diesem Zweck kostenlos öffnen wird. Die vorliegenden Berichte sind bereits sehr interessant.

Aus dem ersten, für das vierte Quartal 1904 erstatteten Bericht[1]) geht hervor, daß von den in den Bezirken Limburg und Nord-Brabant untersuchten 1962 Butterproben nur eine Probe eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 25—26 aufwies; bei

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 414.

mehr als 98% der Proben lag diese Zahl über 27. In dem ferner noch für uns in Betracht kommenden Bezirk Gelderland und Overijssel sind 333 Proben untersucht worden. Von diesen hatten nur 4 eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 24—25, nur 17 von 25—26 und 77% über 27.

Der zweite, für das erste Quartal 1905 erstattete Bericht[1]) lehrt folgendes: In den Bezirken Limburg und Nord-Brabant sind 2305 Butterproben untersucht worden. Von diesen lag bei 66 die Reichert-Meißl'sche Zahl zwischen 24 und 27; die übrigen Proben, also mehr als 97%, wiesen eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 27 und mehr auf. Ein gleich günstiges Ergebnis hat die Kontrolle in dem Bezirk Gelderland-Overijssel ergeben. Hier hatten von 377 Proben nur 6 eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 25—26, bei dem Rest der Proben — 98,5% — lag die Reichert-Meißl'sche Zahl über 27.

Wenn nun auch zu erwarten ist, daß im Herbst in den Wochen während der Einstallung der Kühe ein Sinken der Reichert-Meißl'schen Zahlen eintreten wird, so lehren doch die Zahlen beim Vergleich mit denen, die uns jahrelang gewisse holländische Butterfälscher geboten haben, in welchem großen Umfange Fremdfette als Butterfett aus Holland nach Deutschland eingeführt worden sind. In welchem Gegensatz stehen diese Zahlen zu den Gutachten mancher Sachverständiger, welche jede anormale Butter als holländische Butter nicht glaubten beanstanden zu können und für normal erklärten. Überraschen können uns aber die amtlich veröffentlichten Zahlen nicht, weil die früher von einwandfreien holländischen Butterproduzenten nach Deutschland eingeführte Butter in der fraglichen Zeit bei der Untersuchung ebenfalls derartige Werte ergab. Bei der Beurteilung der holländischen Butter ist aber auch, ganz abgesehen von der Jahreszeit, zu berücksichtigen, daß die Butter des Großhandels nicht das Produkt einzelner Tiere oder kleiner Stallungen, sondern ein Mischfett aus der im Molkereibetriebe verarbeiteten Milch sehr vieler Tiere ist, bei dem sich im wesentlichen die Schwankungen ausgeglichen, und die Anormalitäten gegenseitig aufgehoben haben, welche erfahrungsgemäß bei dem Milchfett einzelner Tiere beobachtet werden.

Um stets möglichst einwandfreie Vergleichswerte zur Verfügung zu haben, sind wir bei der amtlichen Butterkontrolle dazu übergegangen, regelmäßig Proben der mit und ohne staatliche Kontrollmarke aus Holland eingehenden Butter entnehmen und hierbei nicht nur die Namen der Absender und Empfänger, sondern auch die auf den Kontrollmarken befindlichen Buchstaben und Nummern feststellen zu lassen. Der Buchstabe gibt uns Aufschluß über den Kontrollbezirk und somit den Ursprung der Butter, und mehrere Proben aus demselben Kontrollbezirk geben uns zu jeder Zeit schon vor dem Erscheinen der amtlichen holländischen Veröffentlichung Anhaltspunkte dafür, welche Zusammensetzung die reine im Großbetriebe gewonnene holländische Butter der einschlägigen Zeit und Gegend ungefähr hat. Es wird zu erwägen sein, nach dieser Richtung ständig einschlägiges analytisches Material verschiedener Untersuchungsämter des Inlandes zu sammeln und zu veröffentlichen, um auch den Kollegen, welche seltener in die Lage kommen, holländische Butter beurteilen zu müssen, stets einwandfreie Anhaltspunkte zu bieten. Wir stellen anheim, die Frage nachher zu erörtern.

In der nachstehenden Tabelle No. I haben wir 116 Analysen von uns untersuchter holländischer Butter zusammengestellt und in der Weise gruppiert, daß links die Analysen der anormalen und verfälschten und rechts die Analysen der normalen

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 734.

Butterproben stehen. Aus den verschiedenen in den einzelnen Monaten der letzten Jahre erhaltenen Analysenwerten sind am Schluß der Tabelle Mittelwerte berechnet worden, und diese sind alsdann in der Tabelle No. II graphisch dargestellt worden. Dieses Bild läßt deutlich erkennen, daß fortgesetzt in gleicher Weise gefälscht worden ist und daß der Prozentsatz der Fremdfette im Mittel etwa 20 % betragen hat. Forscht man nach dem Ursprung der anormalen bezw. verfälschten Butter, so ergibt sich, daß an dem Export dieser Butter nur wenige, und zwar fast immer dieselben Firmen, beteiligt gewesen sind. Es ist erfreulich, daß sich Handelskreise nicht gescheut haben, die Namen der Fälscher öffentlich zu brandmarken. Hier nehmen wir von der Wiedergabe dieser Namen Abstand.

Tabelle I.

Januar 1904.

Anormale holländische Butter				Normale holländische Butter[1]				
Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Kontrollmarke[1]
22,15	221,23	+0,4	—	—	—	—	—	—
23,0	222,35	+1,0	—	—	—	—	—	—
22,1	222,91	+0,9	—	—	—	—	—	—
23,3	226,28	—0,1	—	—	—	—	—	—
Januar 1905.								
—	—	—	—	31,6	231,3	—1,8	—	—
—	—	—	—	30,5	229,7	—1,9	—	K.M.
—	—	—	—	28,65	228,52	—1,5	—	—
—	—	—	—	28,85	227,4	—1,4	—	—
—	—	—	—	30,95	229,1	—1,3	—	—
—	—	—	—	29,20	229,1	—1,8	—	—
Februar 1904.								
—	—	—	—	31,25	229,09	—1,0	—	—
—	—	—	—	30,4	227,96	—0,8	—	—
Februar 1905.								
23,7	220,7	+0,2	0,2039 % Borsäure, M.-G.[2] = 268,5	28,0	224,6	—0,4	0,282 % Borsäure	—
23,45	220,7	+0,2	0,2079 % Borsäure, M.-G. = 267,2	28,2	224,6	—0,4	0,290 „ „	—
24,95	222,4	—0,4	0,0845 % Borsäure	27,8	224,6	—0,2	0,233 „ „	—
24,6	221,8	—0,3	0,0873 „ „	28,05	229,7	—1,4	0,032 „ „	—
25,4	220,4	+0,5	—	26,2	225,7	—0,3	0,282 „ „	—
25,75	221,4	+0,4	—	30,35	228,0	—1,5	—	—
24,6	221,2	—0,2	0,106 % Borsäure	30,06	228,6	—1,6	—	K.M.

[1]) Die mit staatlicher Kontrollmarke eingeführte Butter hat den Zusatz K.M. erhalten.
[2]) M.-G. bedeutet Molekulargewicht der nichtflüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren.

März 1904.

Anormale holländische Butter				Normale holländische Butter				
Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Kontrollmarke
22,8	220,6	+0,4	borsäurehaltig; M.-G. = 266,7	—	—	—	—	—
21,8	220,7	+0,7	M.-G. = 263,9	—	—	—	—	—
22,1	219,3	+1,1	M.-G. = 266,0	—	—	—	—	—
März 1905.								
25,5	224,35	+0,1	0,234 % Borsäure	31,85	230,8	—1,0	—	K.M.
24,75	222,4	+1,0	0,048 " "	31,5	230,2	—0,9	—	K.M.
25,4	222,4	+1,0	0,036 " "	29,25	228,6	—0,9	—	K.M.
25,65	222,4	+0,9	0,043 " "	31,0	227,4	—0,4	—	K.M.
24,8	220,7	+1,1	—	29,4	228,6	—1,1	—	K.M.
23,45	219,0	+1,5	—	26,15	225,45	—0,1	0,174 % Borsäure	—
24,50	219,3	+1,1	0,18 % Borsäure M.-G. = 268,1	25,65	225,15	—0,1	0,175 " "	—
—	—	—	—	25,75	225,7	±0	0,173 " "	—
—	—	—	—	29,0	224,6	+0,4	—	K.M.
—	—	—	—	28,4	223,3	+0,5	—	K.M.
—	—	—	—	27,95	223,5	+0,5	—	K.M.
—	—	—	—	32,1	228,5	—0,3	—	K.M.
—	—	—	—	29,4	228,5	—0,7	—	K.M.
April 1903.								
24,10	222,92	+0,75	—	—	—	—	—	—
April 1904.								
22,9	219,54	+1,1	M.-G. = 270,3	—	—	—	—	—
April 1905.								
24,9	218,5	+1,4	—	27,95	223,5	+0,7	—	K.M.
24,8	219,9	+1,0	—	28,15	224,0	+0,6	—	K.M.
25,1	220,1	+1,1	—	—	—	—	—	—
24,2	219,6	+1,6	—	—	—	—	—	—
25,45	221,5	+0,8	—	—	—	—	—	—
24,95	220,7	+0,7	—	—	—	—	—	—
Mai 1903.								
—	—	—	—	31,5	230,9	+0,35	—	—
—	—	—	—	31,35	228,7	+0,35	—	—

Mai 1904.

Anormale holländische Butter				Normale holländische Butter				
Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Kontrollmarke
22,6	219,5	+1,4	—	—	—	—	—	—
22,7	218,98	+1,7	M.-G. = 269,9	—	—	—	—	—
21,67	222,35	+0,8	M.-G. = 271,5	—	—	—	—	—
23,02	222,35	+0,75	M.-G. = 271,7, 0,037 % Borsäure	—	—	—	—	—
Mai 1905.								
24,75	222,9	+0,5	—	30,70	231,87	—0,7	—	K.M.
24,40	220,7	+0,8	—	30,65	229,10	—0,7	—	K.M.
25,80	222,4	+0,3	—	—	—	—	—	—
25,20	223,47	+0,5	—	—	—	—	—	—
Juni 1904.								
—	—	—	—	26,5	225,72	+0,6	—	—
—	—	—	—	30,6	229,7	—0,95	—	—
Juli 1903.								
22,68	229,75	—0,65	A.-P.[1]) = 115,0°	26,6	228,53	+1,0	—	—
22,55	229,7	—0,8	A.-P. = 115,5°	25,95	225,72	+0,9	—	—
August 1904.								
—	—	—	—	27,8	226,3	—0,2	—	—
—	—	—	—	27,3	225,7	+0,9	Borsäure	—
September 1903.								
22,55	218,5	+2,1	—	—	—	—	—	—
22,45	219,1	+2,0	A.-P. = 114,4°	—	—	—	—	—
22,45	218,5	+2,0	—	—	—	—	—	—
22,35	218,5	+2,0	A.-P. = 114,4°	—	—	—	—	—
September 1904.								
23,7	219,0	+1,3	—	—	—	—	—	—

[1]) A.-P. bedeutet Acetat-Probe, d. h. den Schmelzpunkt des Cholesterin- bezw. Phytosterinacetats.

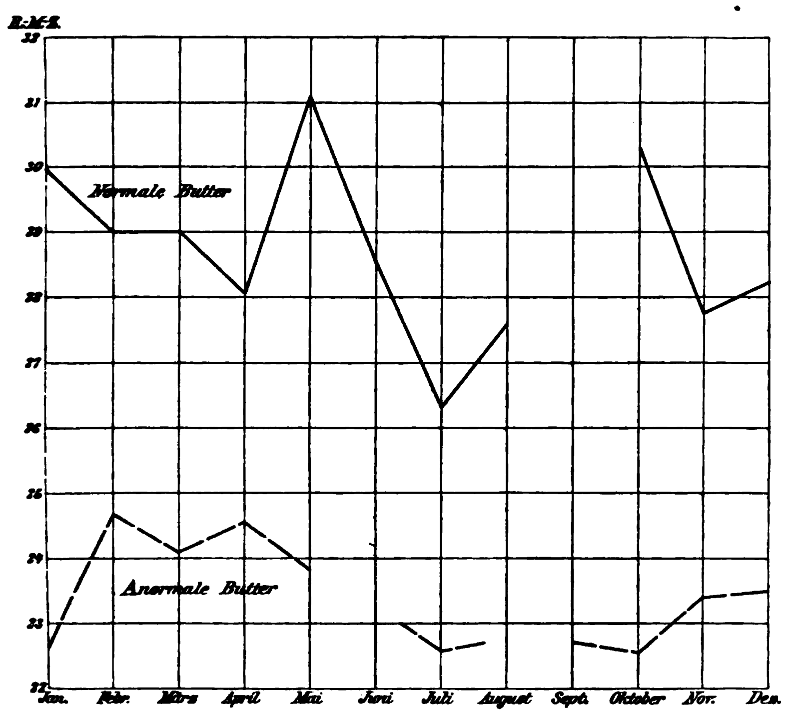
Anormale holländische Butter				Normale holländische Butter				
Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Bemerkungen	Kontrollmarke
Oktober 1904.								
21,95	220,4	+1,6	M.-G. = 267,7	30,35	229,7	±0	—	—
23,05	222,1	+1,2	M.-G. = 268,0	—	—	—	—	—
22,95	221,2	+1,5	M.-G. = 267,8	—	—	—	—	—
22,25	223,5	+1,6	M.-G. = 267,9, A.-P. = 115,0°	—	—	—	—	—
November 1903.								
—	—	—	—	29,7	227,96	±0	—	—
—	—	—	—	25,8	228,5	−0,75	—	—
November 1904.								
24,0	221,2	+1,0	M.-G. = 267,6	—	—	—	—	—
22,05	219,6	+1,5	M.-G. = 268,6	—	—	—	—	—
24,05	221,8	+0,8	M.-G. = 267,0	—	—	—	—	—
22,4	218,5	+1,1	M.-G. = 273,3, A.-P. = 116,4°	—	—	—	—	—
24,4	222,4	+1,0	M.-G. = 267,6	—	—	—	—	—
Dezember 1903.								
21,8	221,23	+0,3	—	—	—	—	—	—
22,7	224,6	+0,1	—	—	—	—	—	—
22,8	221,46	+0,6	—	—	—	—	—	—
23,0	222,35	+0,6	—	—	—	—	—	—
Dezember 1904.								
24,5	222,4	+1,0	—	28,1	225,2	±0	—	—
23,1	223,0	±0	—	27,7	224,6	±0	—	—
22,1	219,0	+1,0	M.-G. = 267,9, A.-P. = 117,2°	28,0	224,6	−0,6	—	—
22,4	219,0	+1,8	M.-G. = 270,8	28,9	224,6	−0,4	—	—
23,4	220,1	+1,2	M.-G. = 269,4, A.-P. = 115,4°	—	—	—	—	—
24,2	222,4	+0,2	M.-G. = 265,6, A.-P. = 115,6°	—	—	—	—	—
24,5	223,0	+0,1	M.-G. = 266,1	—	—	—	—	—
23,4	221,8	+1,4	M.-G. = 269,7, A.-P. = 116,2°	—	—	—	—	—
23,4	221,8	+1,5	M.-G. = 269,3, A.-P. = 116,1°	—	—	—	—	—
25,75	225,2	+1,0	M.-G. = 273,2, A.-P. = 115,3°	—	—	—	—	—
24,9	222,4	+0,1	Borsäure	—	—	—	—	—
24,5	221,2	+0,4	"	—	—	—	—	—

Durchschnittswerte.

Monat	Anormale holländische Butter			Normale holländische Butter		
	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion
Januar	22,63	223,19	+0,6	29,96	229,19	−1,6
Februar	24,64	221,23	−0,06	28,98	226,98	−0,84
März	24,08	221,12	+0,89	29,0	226,94	−0,32
April	24,55	220,34	+1,06	28,05	223,75	+0,65
Mai	23,77	221,58	+0,84	31,05	230,14	−0,2
Juni	—	—	—	28,55	227,71	−0,17
Juli	22,61	229,72	−0,72	26,27	227,12	+0,95
August	—	—	—	27,55	226,0	+0,35
September	22,7	218,72	+1,9	—	—	—
Oktober	22,55	221,8	+1,5	30,35	229,7	±0
November	23,38	220,7	+1,1	27,75	228,23	−0,37
Dezember	23,53	221,93	+0,71	28,18	224,75	−0,25

Tabelle II.

Reichert-Meißl'sche Zahlen normaler und anormaler holländischer Butter.



Es erschien uns zweckmäßig, durch **regelmäßige Untersuchungen reiner Butter des Handels** (also nicht kleiner Produzenten) aus den für die Milchversorgung Berlins in Frage kommenden Produktionsgebieten festzustellen, ob diese Butter in ihrer

chemischen Zusammensetzung wesentlich von der reinen holländischen Butter abweicht. Wir haben zu dem Zweck seit bald 1½ Jahren regelmäßig Sahne aus einer der größten Molkereien Berlins, wenn nicht Deutschlands, angekauft und außerdem Reste der Sahne, welche bei der Milchkontrolle zu uns gelangte, ohne auf die Zahl, Art der Fütterung, Rasse u. s. w. der Milchtiere Rücksicht zu nehmen, untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle No. III zusammengestellt und in den Tabellen No. IV und V graphisch zum Ausdruck gebracht.

Tabelle III.

Selbst hergestellte Butter aus Sahne

a) einer großen Berliner Molkerei.

Tag der Herstellung	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren	Tag der Herstellung	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Refraktion	Mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren
17. 2. 04	29,80	229,65	—1,0	259,7	4. 10. 04	27,3	226,3	+0,2	266,0
10. 3. 04	29,85	229,7	—1,3	259,0	24. 10. 04	29,3	229,1	—0,2	262,1
5. 4. 04	30,0	229,65	—1,2	260,7	15. 11. 04	30,5	230,8	—1,4	264,1
20. 4. 04	29,92	231,6	—1,2	259,9	6. 12. 04	30,45	229,95	—1,2	262,9
11. 5. 04	29,3	229,7	—1,0	258,8	29. 12. 04	30,8	229,09	—1,8	260,6
1. 6. 04	29,0	227,4	—0,4	261,2	18. 1. 05	30,3	230,78	—1,6	258,4
22. 6. 04	27,5	226,8	+0,1	263,3	8. 2. 05	31,0	228,53	—2,2	261,0
13. 7. 04	27,75	229,1	±0	264,2	1. 3. 05	30,05	226,8	—1,6	262,2
3. 8. 04	27,0	224,6	±0	262,8	22. 3. 05	30,6	230,0	—1,0	264,0
24. 8. 04	28,0	228,85	±0	266,1	12. 4. 05	29,7	229,4	—1,3	263,8
14. 9. 04	27,5	224,6	+0,1	265,0	3. 5. 05	28,3	229,7	—0,9	264,7
b) des Berliner Milchhandels.									
15. 7. 04	28,9	231,9	—0,7	262,5	9. 12. 04	26,0	225,2	—0,2	266,3
19. 7. 04	25,9	225,2	—0,4	—	12. 12. 04	29,4	228,6	—1,7	262,5
20. 7. 04	25,4	225,7	—0,4	—	16. 12. 04	26,9	223,5	±0	265,0
21. 7. 04	28,65	230,2	—0,6	264,8	21. 12. 04	29,5	230,8	—0,8	262,7
30. 7. 04	28,95	230,2	—0,3	262,9	23. 12. 04	29,2	226,3	—1,7	261,5
12. 8. 04	24,8	221,8	+0,5	263,0	7. 1. 05	28,65	226,5	—1,4	259,6
19. 8. 04	24,5	222,4	+0,2	264,6	12. 1. 05	28,2	227,7	—1,9	263,0
29. 8. 04	27,0	226,3	±0	265,1	16. 1. 05	30,45	229,1	—1,9	261,8
31. 8. 04	29,5	228,8	—0,6	265,4	7. 2. 05	28,75	227,96	—2,3	258,8
12. 9. 04	26,0	226,3	±0	265,8	25. 2. 05	30,0	228,8	—2,3	260,8
24. 10. 04	29,95	228,3	—1,0	265,2	6. 3. 05	30,1	228,0	—1,4	259,9
28. 10. 04	31,3	234,7	—1,3	264,1	16. 3. 05	29,0	228,0	—0,7	262,0
4. 11. 04	32,0	235,8	—2,7	261,5	16. 3. 05	29,35	228,85	—0,8	260,3
5. 11. 04	30,0	230,8	—1,7	264,2	21. 3. 05	29,2	228,0	+0,2	260,4
9. 11. 04	29,4	233,9	—2,7	261,7	27. 3. 05	29,1	229,7	—1,1	259,4
15. 11. 04	31,8	235,8	—2,2	262,6	8. 4. 05	30,0	227,4	—0,9	261,2
21. 11. 04	30,7	234,37	—2,0	261,2	27. 4. 05	27,5	225,7	—1,2	261,4
25. 11. 04	30,5	235,3	—3,2	263,8	16. 5. 05	29,00	229,64	—1,2	262,5
29. 11. 04	29,5	230,5	—2,0	262,1	20. 5. 05	29,40	230,20	—0,5	262,0

Tabelle IV.

Reichert-Meißl'sche Zahlen von selbst hergestellter Butter aus Sahne des Berliner Handels 1904 und 1905.

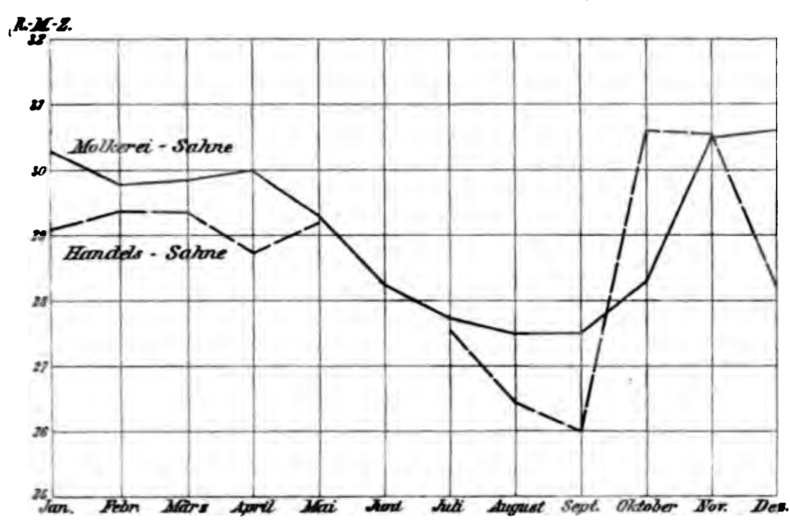
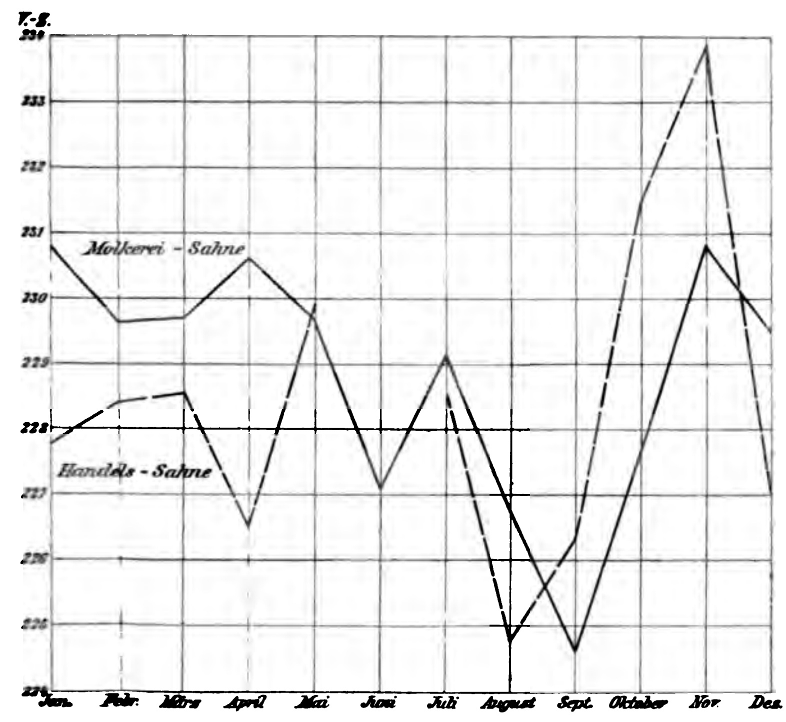


Tabelle V.

Verseifungszahlen von selbst hergestellter Butter aus Sahne des Berliner Handels 1904 und 1905.



Diese Darstellungen lassen deutlich den Einfluß der Witterungsverhältnisse des Spätherbstes und der Übergangszeit von Weide zum Stallfutter erkennen. Wir sind uns aber selbstredend wohl bewußt, daß nicht nur bei der Butter aus kleinen Kuhhaltungen, sondern auch bei Molkereibutter noch weit erheblichere Schwankungen vorkommen, wie auch durch die Literatur hinreichend bewiesen ist. Immerhin hielten wir dieses Material für mitteilenswert und zwar schon deswegen, weil bei diesen Untersuchungen regelmäßig die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren berücksichtigt worden ist. Die Bestimmung dieses Molekulargewichtes hatten wir seinerzeit [1]) zunächst für den Nachweis von Kokosfett herangezogen, weil dieses Fett einen ganz bedeutenden Einfluß auf das Molekulargewicht des Butterfettes ausübt (Differenz der Molekulargewichte beider Fette 50—55). Wir waren auch der Ansicht, daß dieses Molekulargewicht wesentlich dazu beitragen könne, in der verfälschten holländischen Butter Oleomargarin oder Schweinefett zu erkennen, trotzdem hier die betreffende Differenz nicht erheblich erschien (etwa 10 statt 50—55 wie beim Kokosfett). Die Arbeiten waren damals nach dieser Richtung aber noch keineswegs abgeschlossen, und führten wir daher S. 205 der angegebenen Arbeit wörtlich aus:

„Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen die mittleren Molekulargewichte der unlöslichen Fettsäuren reiner Fette etwa folgende zu sein: Butter 259,5—261,0; Schweinefett 271,5—273,5; Rinderfett um 270".

Es handelte sich also nach dieser Richtung nur um eine vorläufige Mitteilung, die zur weiteren Prüfung der Verhältnisse anregen sollte. Diese Mitteilung ist aber trotz der gewiß vorsichtigen Fassung wiederholt vollkommen irrig dahin ausgelegt worden, als hätten wir „Grenzzahlen" aufstellen [2]) oder zum Ausdruck bringen wollen, daß alle Butter mit einem höheren Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren als 261 verfälscht sei [3]). Wir bedauern, daß diese unrichtige Auffassung unserer Ausführungen dazu geführt haben, Interessenten, die auf so etwas lauern, Anlaß zu Lärm zu geben, und wir wiederholen auch an dieser Stelle den Satz, den wir am Schluß unserer Arbeit im Sperrdruck angeführt haben: „Der größte Wert bei der Beurteilung von Fetten ist demnach auf das Verhältnis der einzelnen analytisch ermittelten Werte zu einander zu legen und die Folgen, die die Schnellmethoden und die Grenzwerte für die Reichert-Meißl'sche Zahlen, Refraktionen und Jodzahlen zum Teil gehabt haben, müssen wieder abgeschwächt, ja beseitigt werden."

Aus den beigefügten Tabellen ist ersichtlich, daß zwar die Molekulargewichte der unlöslichen Fettsäuren die Zahl 260 nicht wesentlich unterschreiten, aber zu gewissen Jahreszeiten überschreiten, wie wir auch bereits in der Berliner Markthallen-Zeitung No. 92 vom 5. XI. 1904 zum Ausdruck gebracht haben. Trotzdem ist aber den Molekulargewichten der unlöslichen Fettsäuren beim Nachweis von Oleomargarin und Schweinefett in der Butter nicht etwa jegliche Bedeutung vor der Hand abzusprechen. Denn es ist beachtenswert, daß diese Zahlen zu gewissen Jahreszeiten nicht erheblich schwanken und jedenfalls nicht im direkten Zusammenhange zu

---

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 193—214.

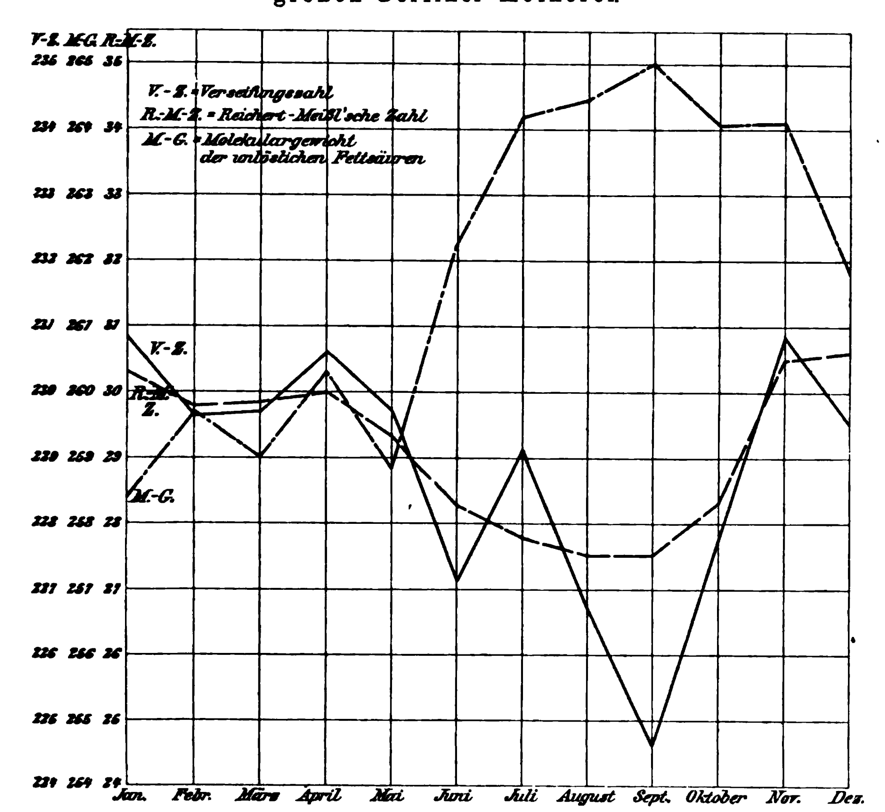
[2]) Vergl. A. Reinsch, diese Zeitschrift 1904, 8, 505—508.

[3]) Vergl. A. Olig und J. Tillmans, diese Zeitschrift 1904, 8, 728—730.

den flüchtigen Fettsäuren und den Verseifungszahlen stehen. Um die Beziehungen der einzelnen Werte zueinander während eines Jahres bei den in der Tabelle No. IIIa untersuchten Proben zum Ausdruck zu bringen, sind in der Tabelle No. VI die Schwankungen der Werte für die Reichert-Meißl'sche Zahl, die Verseifungszahl und das Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren graphisch dargestellt worden.

Tabelle VI.

Reichert-Meißl'sche Zahlen, Verseifungszahlen und Molekulargewichte der unlöslichen Fettsäuren von selbst hergestelter Butter aus Sahne einer großen Berliner Molkerei.



Eine Erörterung dieses Bildes erübrigt sich. Ein Blick auf die bei verschiedenen verfälschten holländischen Butterproben ermittelten Molekulargewichte der unlöslichen Fettsäuren läßt zudem erkennen, daß diese Zahl sehr wohl geeignet sein kann, den Nachweis der Verfälschung zu unterstützen. Bemerkt sei nur noch, daß wir schon seit längerer Zeit dazu übergegangen sind, zur Titration nicht N.-Kalilauge sondern $^{1}/_{10}$ N.-Kalilauge zu verwenden und demgemäß auch nur etwa 0,5 g der Fettsäuren abzuwägen.

In neuester Zeit ist zum Nachweise der Verfälschung von Butter durch Fremdfette wieder häufiger das Polarisationsmikroskop zu Hilfe genommen worden.

Dieses eine Zeitlang über Bord geworfene Verfahren ist unter Umständen geeignet, sehr schnell wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter zu liefern und es läßt insbesondere in der Regel Kokosfett leicht erkennen, weil bei dieser Verfälschung die krystallinischen Einlagerungen im Bilde besonders charakteristisch hervortreten. Es ist bekannt, daß geschmolzenes und wieder erstarrtes Butterfett in der Butter sich im polarisierten Lichte ähnlich wie Margarine verhält, und daß sehr alte Butter ebenfalls Krystalle erkennen läßt, die aber wesentlich andere Formen zeigen können. Auch Schmalz verhält sich in der Butter anders. Ich habe mir erlaubt, Ihnen einige Präparate vorzulegen, weil ich annahm, daß sich der eine oder andere Kollege noch nicht mit dem Verfahren beschäftigt und daher ein Interesse für die charakteristischen Bilder haben könnte. Die Präparate stammen von: 1. Reiner frischer Butter, 2. Reiner 4 Wochen alter Butter, 3. Reiner Butter mit geschmolzener Butter, 4. Reiner 6 Monate alter Butter, 5. Margarinehaltiger Butter des Handels, 6. Kokosfetthaltiger Butter des Handels, 7. Butter mit Schweineschmalz (selbst gemischt).

Zur leichteren Erkennbarkeit der Krystalle benutzen wir Gypsplättchen vom Rot zweiter Ordnung.

Diskussion.

Dr. Beythien beantragt von einer Diskussion abzusehen und die Vorschläge Farnsteiner's en bloc anzunehmen. (Antrag angenommen.)

Dr. Sendtner bittet als Vorsitzender der Kommission für das Kapitel „Speisefette" entschuldigen zu wollen, wenn er durch amtliche Inanspruchnahme abgehalten wurde, selbst tätig hervorzutreten, weist jedoch darauf hin, daß er Herrn Dr. W. Arnold, Assistent der Kgl. Untersuchungsanstalt München mit einer kritischen Prüfung der in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Methoden zum Nachweis von Kokosfett in Butterfett und anderen Speisefetten betraut hat. Diese Arbeit liege nun druckfertig vor[1]). Er müßte sich bei der schon weit vorgeschrittenen Zeit darauf beschränken, zu sagen, daß sich von allen Methoden das Polenske'sche Verfahren am besten bewährt habe. Des weiteren erwähnt er, daß sich eine Kombination des Bremer'schen Verfahrens (Verbindung des Köttstorfer'schen und Reichert-Meißl'schen Verfahrens) mit dem Polenske'schen unter gewissen Modifikationen als sehr praktisch und empfehlenswert erwiesen habe. Das Wesen dieser Kombination ist kurz folgendes:

Man ermittelt zunächst nach Bremer, bezw. nach I, B, 5, e der amtlichen Anweisung die Verseifungszahl (Köttstorfer'sche Zahl), gibt dann 0,5 ccm der alkoholischen Kalilauge hinzu sowie 20 g Glycerin und verjagt dann den Alkohol über freier Flamme, was in längstens 10 Minuten geschehen ist. Das lästige Verjagen des Alkohols durch Einblasen von Luft und die dadurch bedingte Gefahr der Karbonatbildung ist damit beseitigt. Im übrigen verfährt man nun genau nach Leffmann-Beam, bezw. man schließt direkt das Polenske'sche Verfahren an. Im Bedarfsfalle kann man dann die Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren nach Juckenack und Pasternack weiter damit verbinden. Die Ausführung dieser Kombination von Reichert-Meißl'scher und neuer Butterzahl erfolgt bei einiger Übung in etwa 1½ Stunden. 1½ Jahr lang fortgesetzte Versuche bestätigten die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens.

Der Vorsitzende gibt hierauf das Ergebnis der Ausschußwahl bekannt, wonach die bisherigen Mitglieder wieder und Dr. Beythien-Dresden neu gewählt wurden. Letzterer nimmt die Wahl dankend an.

Hierauf folgten die Vorträge:

---

[1]) Sie wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

Ein neues einfaches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischer Substanz.

Von

Dr. B. Pfyl.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

Das Verfahren beruht darauf, daß man die Salpetersäure unter besonderen Umständen mit Eisenchlorür und Salzsäure zu Stickoxyd reduziert, dieses durch eine Waschflasche mit 15%-iger Natronlauge unter Luftabschluß in ein Absorptionskölbchen mit 1/10 N.-Permanganatlösung leitet, letztere das Stickoxyd absorbieren läßt und den Überschuß der angewandten Permanganatlösung mit Eisenoxydul zurücktitrit.

I. Die Reduktion.

Sie wird in Kölbchen von etwa 75 ccm Inhalt (Fig. 3 R) mit langem, engem Hals — um das Überspritzen der Flüssigkeit zu verhindern — ausgeführt. Die Kölbchen tragen oben einen Druckschlauch mit einem Gasableitungsrohr (c_1) und Klemme (k_1). Zunächst verdampft man die Flüssigkeit bis auf etwa 5 ccm[1]), wobei man das Gasableitungsrohr in Wasser senkt. Sobald man die Erhitzungsquelle ausschaltet, steigt das Wasser in das Kölbchen. In diesem Augenblick schließt man die Klemme und läßt etwas erkalten. Nun saugt man durch das Gasableitungsrohr etwa 20 ccm einer Lösung von etwa 30 g Eisenchlorür in 50 ccm verdünnter Salzsäure (600 ccm Wasser + 400 ccm konz. Salzsäure), schließt mit der Klemme und stellt das Kölbchen in ein kochendes Wasserbad. Das allmählich sich entwickelnde Stickoxyd wird sofort vom überschüssigen Eisenchlorür absorbiert. Nach etwa 3/4 Stunden saugt man etwa 10 ccm ausgekochte verdünnte Schwefelsäure[2]) (1 + 4) in das Kölbchen, wobei man dasselbe so bewegt, daß der Hals von allen Seiten bespült wird. Dann versieht man die Kapillare mit einem Bunsen-Ventil[3]) und verbindet sie mit der Glocke (G).

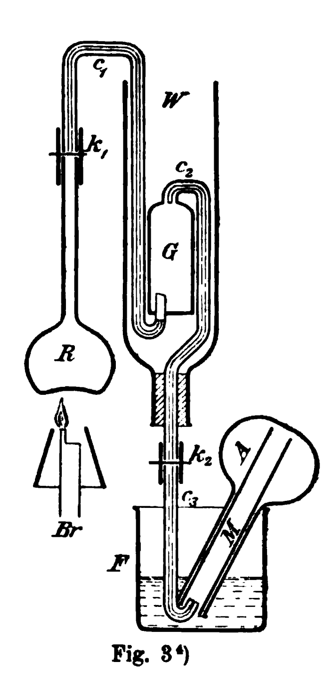


Fig. 3[4])

[1]) Um Siedeverzug, Blasenbildung und Aufschäumen besonders bei Anwesenheit von organischen Substanzen zu vermeiden, werden der Flüssigkeit einige Bimssteinstückchen und eine Spur Talg zugesetzt.

[2]) Der Zusatz von Schwefelsäure ist wesentlich, da nur bei ihrer Gegenwart die letzten Reste Stickstoffoxyd ausgetrieben werden und ein Eindampfen der Reduktionsflüssigkeit bis zur Trockene nicht notwendig ist.

[3]) Als Bunsen-Ventil verwendet man einen dickwandigen Schlauch von sehr engem Lumen. Man preßt die Luft mit dem Finger möglichst aus.

[4]) Der Apparat ist zu beziehen von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München, Gabelsbergerstraße No. 76a.

II. Der Waschapparat.

Derselbe besteht aus zwei ineinander geschobenen Vorstößen. Der Hals (c_2) des inneren Vorstoßes der Glocke (G) ist kapillar und umgebogen und trägt unten einen Druckschlauch mit Klemme und ein Gasableitungsrohr (c_3). Die Dichtung zwischen den beiden Vorstoßhälsen wird durch eine Kautschukschlaucheinlage bewirkt. Man füllt den Apparat mit ausgekochter 15 %-iger Natronlauge, öffnet die Klemme (k_2) und läßt soviel Natronlauge ablaufen, bis das Flüssigkeitsniveau gerade über der Glocke steht.

III. Die Absorption.

Das Gasableitungsrohr (c_3) steht in Verbindung mit dem Absorptionskölbchen (A). Dasselbe wird in folgender Weise mit verdünnter ausgekochter Schwefelsäure (1+4) und Permanganat beschickt: Man füllt zunächst das Kölbchen mit Schwefelsäure, taucht das Mischrohr (M) in dasselbe, verschließt das Kölbchen mit dem Finger und bringt es in den mit Schwefelsäure gefüllten Filtrierstutzen F, gießt etwa $^4/_5$ der Schwefelsäure ab und stülpt das Kölbchen auf das untere Ende des Gasableitungsrohres c_3. Damit ist der Apparat zur Absorption fertig gestellt. Man entfernt die Klemme k_1 und erwärmt vorsichtig mit einer Stichflamme. Das Gas sammelt sich zunächst unter der Glocke. Man kann ungefähr das Gasvolumen abschätzen und gibt nun dementsprechend eine abgemessene Menge $^1/_{10}$ N.-Permanganat in den Filtrierstutzen. Durch Öffnen der Klemme k_2 strömt das Gas in das Absorptionskölbchen. Nun kocht man solange, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen und entfernt die Flamme. Nachdem schließlich der Waschapparat ganz mit Natronlauge aufgefüllt worden ist, steigen die letzten Reste des Gases in das Absorptionskölbchen. Man entfernt alsdann die Kapillare c_3 unter dem Kölbchen und spült mit Wasser ab. Durch Hin- und Herbewegen des Kölbchens in senkrechter Richtung (mit der Vorsicht, daß die Öffnung immer unter der Flüssigkeit bleibt) wird eine gleichmäßige Mischung von Permanganat und Schwefelsäure erzielt. Durch kräftiges Schütteln des Kölbchens verschwindet immer mehr Gas, bis zuletzt nur ein Bläschen von etwa 0,1 ccm (der nicht verdrängten Luft entsprechend) übrig bleibt.

IV. Die Titration.

Man läßt die Flüssigkeit aus dem Absorptionskölbchen ausfließen, wäscht dieses mit Wasser nach und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Eisenoxydulsalzlösung (Mohr'sches Salz) zurück. $^1/_{10}$ N.-Permanganat entspricht: $^1/_{30}$ KNO_3 = $^1/_{30}$ HNO_3 = $^1/_{60}$ N_2O_5.

V. Die Genauigkeit des Verfahrens.

Das Verfahren besitzt dieselbe Genauigkeit wie die besten maßanalytischen Reduktions- bezw. Oxydationsmethoden. Die Ergebnisse differieren bei einem Verbrauch von 0,5—40 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganat um 0,1 ccm, was 0,18 mg N_2O_5 entspricht. Differenzen von 0,2 ccm sind selten. Wenn man mit Salpetersäuremengen, die 10—40 ccm $^1/_{30}$ KNO_3 bezw. $^1/_{10}$ N.-Permanganat entsprechen, arbeitet, erhält man vollständig genaue Ergebnisse, nämlich 99,5—100% der angewendeten Salpetersäuremenge. Tiemann[1]) findet von 5 mg angewendeter Salpetersäure (N_2O_5) etwa 93%, von 10 mg etwa 95% und von 20 mg etwa 98% wieder, während ich bei den entsprechenden Mengen 97% bezw. 99% und 99,5—100% erhielt.

[1]) Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Gewässer. Braunschweig 1895, Vieweg & Sohn. 4. Aufl. S. 183.

1 ccm $^1/_{80}$ N.-Kaliumnitratlösung ist nach Tiemann nicht bestimmbar; ein blinder Versuch liefert dasselbe Ergebnis. Mein Verfahren zeigt sogar noch 0,25 ccm $^1/_{80}$ KNO_3 mit aller Schärfe an.

VI. Die Anwesenheit von organischen Substanzen.

Tiemann hat zur Erprobung seines Verfahrens eine reine Salpeterlösung mit folgenden Lösungen vermischt:

1. Ein Hühnereiweiß in 1 l Wasser,
2. 1 g Karamel in 1 l Wasser,
3. Nitratfreier Harn mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

In ähnlicher Weise verwendete ich:

1. { a) ein Hühnereiweiß in 100 ccm Wasser,
   b) desgl. mit $^1/_2$ g Pepsin und 100 ccm 0,1 %-iger Salzsäure verdaut,
2. 1 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser,
3. unverdünnten nitratfreien Harn

und vermischte die Salpeterlösung mit der gleichen Anzahl ccm (10) wie Tiemann. Die Verunreinigung war also bei 1. und 2. um das Zehnfache, bei 3. um das Doppelte stärker als bei Tiemann. Außerdem benutzte ich als Verunreinigung eine 3%-ige Harnstofflösung und 10 ccm eines wässerigen Auszuges von etwa $^1/_2$ kg frischen menschlichen Fäkalien auf 1 l Wasser. Schließlich setzte ich auch 1—2 g Harnstoff zur Salpeterlösung.

Bei jeder Verunreinigung kamen je 5 und 20 ccm $^1/_{80}$ N.-Kaliumnitratlösung zur Anwendung.

Die Untersuchung hat ergeben, daß alle diese organischen Stoffe die Genauigkeit des Verfahrens nicht beeinträchtigen.

VII. Die Vorzüge des Verfahrens.

Wie im Abschnitt V gezeigt wurde, ist das Verfahren genauer wie das Tiemann'sche Verfahren. Man arbeitet aber auch sicherer als nach Tiemann. Was absorbiert wird, ist tatsächlich nur Stickoxyd. Undichtigkeit des Apparates gibt sofort ein deutliches Luftvolumen. Die Anzahl der Dichtungen beträgt bei dem Tiemann'schen Verfahren sieben, hier sind nur vier vorhanden. Nach Tiemann hat man nur Gewähr für die vollständige Dichtigkeit des Apparates durch einen blinden Versuch; hier kontrolliert sich das Verfahren durch die Absorption des Stickoxydes gewissermaßen selbst. Ob es einfacher ist, nach Wagner eine Vergleichsanalyse zu machen, nach Tiemann das Eudiometer in einen Cylinder überzuführen, dann Temperatur, Barometer und Volumen abzulesen oder in etwa 2 Minuten das Gas absorbieren zu lassen und dann mit Eisenoxydulsalzlösung zu titrieren, darüber wird persönlicher Geschmack entscheiden. Durch das Bunsen-Ventil und durch das vorhergehende Erhitzen im Wasserbade werden die Unannehmlichkeiten des Tiemann'schen Verfahrens (Stoßen, Überspritzen, Zurückfließen u. s. w.) behoben.

VIII. Die Neuheit des Verfahrens.

Die Idee, die dem Verfahren zugrunde liegt, ist nicht neu. Neu aber ist unbedingt die Verwirklichung derselben. H. N. Morse und A. F. Linn[1]) wollen

[1]) Americ. chem. Journ. 1886, **8**, 274; Repert. analyt. Chem. 1886, **7**, 9; Zeitschr. analyt. Chem. 1889, **28**, 621; Chem. Centrbl. 1887, 96.

nach diesem Prinzip genaue Ergebnisse erhalten haben. Abgesehen von dem äußerst komplizierten Apparat — 15 Dichtungen bis zur Einführung des Gases in die Permanganatlösung — leiten diese Autoren das Stickoxyd mit Kohlensäure gemischt ohne weiteres durch eine $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung. Hierbei müssen ganz bedeutende Verluste entstehen. Versuche mit meinem Apparat zeigten, daß zur vollständigen Absorption des Gases durch Permanganat ein andauerndes heftiges Durchschütteln notwendig ist, indem selbst dann das Stickoxyd nur verhältnismäßig sehr langsam absorbiert wird.

Über quantitative Hydrolysen von Saccharose, Maltose, Laktose und Raffinose.

Von

Dr. B. Pfyl und Br. Linne.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

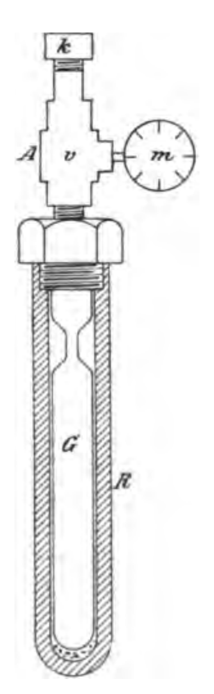


Fig. 4[1]).

Bei vorliegender Arbeit handelte es sich in erster Linie darum, eine Vorrichtung zu finden, die es erlaubt, den Verlauf der Hydrolysen von Zuckerarten bei Variation aller Bedingungen, wie Säure, Säurekonzentration, Temperatur, Druck, Zeit, quantitativ zu verfolgen.

Nach unseren Angaben wurde ein Druckcylinder konstruiert, der in der nebenstehenden Figur (Fig. 4) wiedergegeben ist. Er besteht aus einem dickwandigen Rohr R aus Kupferbronze von etwa 30 cm Höhe, 3,2 cm innerem und 4 cm äußerem Durchmesser, das oben mit einem Gewinde versehen ist, auf welches mittels Bleisicherung ein Aufsatz A aufgeschraubt werden kann. Dieser Aufsatz trägt ein seitliches Ansatzrohr für das Manometer m; im Innern des Aufsatzes befindet sich ein Kegelventil v. Am Ende des Aufsatzes ist ein Gewinde eingeschnitten, auf das eine Kappe k mit Bleisicherung aufgeschraubt werden kann. In den Cylinder paßt ein dickwandiges, oben verengtes und mit Marke versehenes Glasrohr G. Die Verengung mit der Marke gestattet ein genaues Ablesen der Flüssigkeitshöhe.

Verbindet man das obere Gewinde mit einer Kohlensäurebombe, so kann man einen beliebigen Druck bis zu 50 Atm. in der Röhre erzeugen.

Da das Kegelventil nicht absolut dicht ist, so bringt man einen Überschuß des gewünschten Druckes in den Cylinder, läßt

---

[1]) Der Apparat ist von der Firma M. Sendtner, Fabrik für Präzisionsinstrumente in München, Schillerstraße 22, zu beziehen.

dann die Kohlensäure langsam durch das Ventil entweichen und schließt nun hermetisch mit der Kappe ab.

Während der Hydrolyse wird die Röhre in ein Glycerinbad gehängt und zwar so tief, daß sich inneres und äußeres Flüssigkeitsniveau gleich sind. Die Temperatur des Bades wird durch einen Thermoregulator und einen eingesetzten Rührer genau bestimmt.

I. Bestimmung des quantitativen Verlaufes der Hydrolyse.

Zur Bestimmung des quantitativen Verlaufs der Hydrolyse kam ausschließlich die Polarisation zur Anwendung. Wir benutzten einen Landoldt'schen Apparat von Schmidt und Hänsch, der noch eine genaue Ablesung auf $^1/_{100}{}^0$ zuläßt. Es sei gleich hier bemerkt, daß der Übersichtlichkeit und Genauigkeit halber nur bei der Temperatur von 20° polarisiert wurde.

Zur Bestimmung von Saccharose, Maltose, Laktose und Raffinose auf optischem Wege hat der erstere von uns einen Begriff eingeführt, um äußerst einfach und praktisch den Verlauf der Hydrolyse zu verfolgen, nämlich den Begriff „Spezifische Drehungsdifferenz". Derselbe läßt sich am einfachsten an einem Beispiel erläutern.

1 Mol. Saccharose	→	1 Mol. Glykose	+ 1 Mol. Fruktose	+ Wasser
342,2 g „	→	180 g „	+ 180 g „	
oder 1 „ „	→	0,526 g „	+ 0,526 g „	

Es drehen im 200 mm-Rohr:

0,526 g Fruktose in 100 ccm Lösung = 2 (— 0,9155 . 0,526)° = — 0,9635°
0,526 „ Glykose „ „ „ „ = 2 (0,5274 . 0,526)° = 0,5548°

Zusammen also — 0,4087°

1 g Saccharose in 100 ccm vor der Inversion = . . . 1,3300°
1 „ „ „ „ „ nach „ „ = . . . —0,4087°

also Drehungsdifferenz = 1,7387 (—)[1]

Diese Drehungsdifferenz oder allgemein: die Differenz der Drehung von 1 g irgend einer Zuckerart vor und nach der vollständigen Hydrolyse im 200 mm-Rohr gemessen bei 20° bezeichnen wir als „Spezifische Drehungsdifferenz" mit dem Zeichen δ_D^{20}. Sie kann auch praktisch gefunden werden. Es sei z. B. eine 5,16 %-ige Maltoselösung bis zu einer Enddrehung hydrolysiert worden, die längere Zeit anhält, und es sei gefunden:

$$\begin{aligned} \text{die Anfangsdrehung } \alpha &= 14{,}14^0 \\ \text{die Enddrehung } \alpha_1 &= 5{,}72^0 \\ \text{also ist die Drehungsdifferenz } &= 8{,}42^0 \\ \text{für 5,16 g Maltose, daher für 1 g} = \frac{8{,}42}{5{,}16} &= 1{,}6318^0 \end{aligned}$$

Wenn wir nun von einer quantitativen Hydrolyse einer Zuckerart sprechen, so verstehen wir darunter den quantitativen Abbau in die Spaltungsprodukte also z. B. die vollständige Überführung der Saccharose in Glykose und Fruktose im Sinne der

[1]) Mit (—) bezeichnen wir die Drehungsdifferenz, wenn die Drehung zurückgeht, und mit (+), wenn sie hinaufgeht.

angeführten Gleichung und nicht den Abbau bis zu einem empirisch gefundenen unter gleichen Bedingungen sich gleichbleibenden Punkt.

Wir stellen als Kriterien der vollständigen Hydrolyse folgende fest:

1. Die beobachtete spezifische Drehungsdifferenz muß mit der berechneten nahezu — sofern die Angaben über die spezifische Drehung nicht absolut genau wären — oder vollständig übereinstimmen.

2. Die spezifische Drehungsdifferenz muß bei weiterer Einwirkung der hydrolisierenden Mittel konstant bleiben.

Um die zweite Forderung zu erreichen, kann man nur unter Bedingungen arbeiten, bei denen die Spaltungsprodukte der betreffenden Zuckerart nicht angegriffen werden.

Wir sind aber noch etwas weiter gegangen. Wir haben nur solche Bedingungen gewählt, unter denen auch andere Saccharide nicht oder am wenigsten angegriffen werden. Ein Beispiel wird am besten zeigen, wie wir gearbeitet haben:

Es wurden etwa 5 g reinster Maltose (Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = 137{,}04^0$) abgewogen und die Anfangsdrehung $\alpha = 14{,}14^0$ gefunden, entsprechend 5,16% Maltose. Nach zweistündigem Erhitzen mit Schwefelsäure auf 110° erhielten wir die Enddrehung $\alpha_1 = 7{,}07^0$; es ist daher die Drehungsdifferenz $\alpha - \alpha_1 = 14{,}14 - 7{,}07 = 7{,}07^0$.

Da nun für 1 g Maltose die berechnete Drehungsdifferenz (Spezifische Drehungsdifferenz) $\delta_D^{20} = 1{,}6312$ beträgt, so wären $\frac{7{,}07}{1{,}6312} = 4{,}33$ g Maltose oder in Prozenten $\frac{4{,}33 \cdot 100}{5{,}16} =$ rund 84% umgesetzt. Unter diesen Bedingungen aber wird z. B. Invertzucker vollständig zerstört.

Wir änderten daher zunächst die Säure. Eine Reihe anorganischer und organischer Säuren wurde untersucht und von ihnen diejenige gewählt, welche die Maltose am besten hydrolysiert, den Invertzucker aber am wenigsten angreift. Dabei blieben Druck, Konzentration, Temperatur und Zeit unverändert.

Die günstigsten Ergebnisse lieferte die Benzolsulfosäure.

Nun wurden unter Anwendung dieser Säure weiter Druck, Temperatur, Konzentration und Zeit variiert, bis in relativ kurzer Zeit bei relativ niederer Temperatur und Säurekonzentration der Umsatz bis zu 100% anstieg.

Jetzt erst setzten wir endgültig die Bedingungen fest, unter denen die Drehungsdifferenz längere Zeit konstant blieb, und berechneten schließlich die praktische spezifische Drehungsdifferenz.

1. Saccharose.

Versuche, die Saccharose mit Mineralsäuren oder organischen Säuren bis zu einer konstanten Drehungsdifferenz zu hydrolysieren, waren aussichtslos, da feststeht, daß die Säuren die Spaltungsprodukte der Saccharose d. h. insbesondere die Fruktose angreifen.

Ein brauchbares Ergebnis ließ nur die Anwendung von Kohlensäure erwarten.

Versuche über die Einwirkung von Kohlensäure auf Saccharose machten Mala-

guti[1]), Lund[2]), Maumené[1]), Scheibler[3]), Follenius[4]), Lippmann[5]), Vier[6]), Eckleben[7]).

Bei den Arbeiten aller dieser Forscher handelte es sich aber nicht um die Feststellung einer quantitativen Hydrolyse, wie wir sie einleitend definierten, sondern um eine möglichst quantitative Darstellung von Invertzucker oder überhaupt bloß um die Beantwortung der Frage, ob und wie Kohlensäure auf Saccharose einwirkt. Es sind daher auch durchaus keine bestimmten Inversionsbedingungen angegeben worden.

Wir haben nun gefunden, daß Saccharose bei 125° unter 20 Atm. Kohlensäure-Druck in $2\,^3/_4$ Stunden quantitativ gespalten wird. Es tritt alsdann der tiefste Punkt der Drehung und eine Drehungsdifferenz ein, die über $^1/_2$ Stunde anhält. Die Lösung bleibt klar und farblos.

Die spezifische Drehungsdifferenz beträgt alsdann 1,7404° (—)
sie berechnet sich zu 1,7387 (—).

Unter diesen Bedingungen wird, wie besondere Versuche zeigten, weder Dextrin, noch Maltose noch Laktose verändert. Daß kleinere Mengen Invertzucker ebenfalls unangegriffen bleiben, läßt sich aus folgendem schließen: Schon nach $1\,^1/_2$ Stunden tritt beinahe vollständige Inversion (etwa 95%) ein, nach $3\,^1/_4$ Stunden ist dieser Invertzucker noch vollständig unverändert, da die Drehungsdifferenz an diesem Zeitpunkt noch konstant ist.

Speziellere Versuche nach dieser Richtung sind übrigens noch im Gange.

2. Raffinose.

Wie bei der Saccharose so blieb uns auch hier unter den Säuren nur die Wahl der Kohlensäure. Wie dort, so tritt ja auch hier als Spaltungsprodukt die empfindlichste aller Zuckerarten, die Fruktose, auf. Wir versuchten daher die Inversionsbedingungen der Saccharose auf Raffinose zu übertragen und fanden, daß dieselben fast genau miteinander übereinstimmen, was übrigens auch ein Beweis für ganz gleichartige Bindungen in beiden Zuckerarten ist. Der Unterschied liegt nur in der Zeit, indem die vollständige Hydrolyse der Raffinose in Melibiose und Fruktose bei 20 Atm. Kohlensäuredruck und 125° in 3 Stunden statt in $2\,^3/_4$ Stunden erreicht ist.

Die Lösung bleibt vollständig farblos und klar und die Drehungsdifferenz hält dann über $^1/_2$ Stunde an.

Die spezifische Drehungsdifferenz (praktisch) beträgt $\delta_D^{20} = 1{,}0308$ (—).

Da die Angaben über $[\alpha]_D^{20}$ für Melibiose auseinandergehen, haben wir die theoretische Drehungsdifferenz nicht berechnet. Aus der praktisch gefundenen Drehungsdifferenz aber läßt sich $[\alpha]_D^{20}$ der Melibiose berechnen. Wir finden 127,55°, was mit der von Scheibler angegebenen $[\alpha]_D^{20} = 127{,}3°$ sehr gut übereinstimmt.

---

1) Journ. de Pharmacie [2], 21, 447.
2) Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 9, 277.
3) Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Ind. 23, 397.
4) Neue Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 16, 201.
5) Ber. Deutsch. chem. Ges. 1880, 13, 1823; Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Ind. 30, 812.
6) Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Ind. 39, 740.
7) Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Ind. 40, 817.

3. Maltose.

Bei gleichbleibenden Bedingungen des Druckes, der Temperatur und der Zeit untersuchten wir etwa 20 Säuren auf ihre Einwirkung auf Maltose und auf Invertzucker.

Es zeigte sich, daß diejenigen Säuren, welche den Invertzucker am wenigsten angreifen, z. B. Essigsäure, Bernsteinsäure, Glykolsäure etc. die Maltose auch kaum merklich hydrolysieren.

Als die günstigste Säure, die Invertzucker verhältnismäßig am wenigsten angreift, Maltose aber am besten hydrolysiert, fanden wir die Benzolsulfosäure.

Es wurden nun die günstigsten Bedingungen zur vollständigen Hydrolyse der Maltose mit dieser Säure gesucht, indem wir gleichzeitig immer Saccharose bezw. Invertzucker denselben Bedingungen aussetzten.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen unter gleichbleibender Temperatur, Zeit und Konzentration der Druck von 0---50 Atm. geändert wurde, zeigte die vollständige Bedeutungslosigkeit desselben.

Durch Erhöhung der Temperatur oder der Konzentration der Säure kann ein gleich hoher Wirkungsgrad erzielt werden.

Aus der großen Anzahl von Analysen mit allen möglichen Variationen geht hervor, daß bei allen Bedingungen, unter denen eine quantitative Hydrolyse der Maltose stattfindet, auch ein gleicher Prozentsatz Saccharose bezw. Invertzucker zerstört wird, im Durchschnitt 17%. Dieser Prozentsatz ist unabhängig von der Konzentration der Zuckerlösung und der Höhe des Druckes.

Als die günstigsten Bedingungen zur Inversion der Maltose haben wir folgende gefunden:

Säure	Benzolsulfosäure
Konzentration	2%
Temperatur	110°
Zeit	2½ Stunden
Dann ist δ_D^{20} praktisch	1,6318 (—)
Dann ist δ_D^{20} berechnet	1,6312 (—)

Die Lösung bleibt klar und farblos und die Drehungsdifferenz hält über ½ Stunde an.

4. Laktose.

Die Laktose wurde den nämlichen Versuchsbedingungen unterworfen wie die Maltose. Sie verhält sich auch ganz ähnlich wie diese.

Die günstigsten Bedingungen zur quantitativen Hydrolyse sind folgende:

Säure	Benzolsulfosäure
Konzentration	2%
Temperatur	110°
Zeit	2¾ Stunden

Die Laktose braucht also zur vollständigen Hydrolyse ¼ Stunde länger als die Maltose.

Es ist dann δ_D^{20} praktisch	0,2771 (+)
Es ist dann δ_D^{20} berechnet	0,2797 (+)

Die Lösung bleibt klar und farblos und die Drehungsdifferenz hält über ½ Stunde an. Unter diesen Umständen werden im Durchschnitt 19% Saccharose bezw. Invertzucker zerstört.

II. Praktische Verwertung der quantitativen Hydrolyse.

Die in dieser Arbeit gefundenen Tatsachen bilden dem ersteren von uns die Grundlage zur Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der Reinheit von Zuckerarten und zum quantitativen Nachweis der Zuckerarten nebeneinander.

1. Bestimmung der Reinheit von Zuckerarten.

Bis jetzt wurde zur Feststellung der Reinheit eines Di- und Tri-Saccharides entweder die spezifische Drehung oder das spezifische Reduktionsvermögen bestimmt. Beide Verfahren können irre führen, wenn z. B. zugleich verunreinigende Substanzen vorhanden sind, von denen die eine nicht oder weniger dreht bezw. weniger reduziert, während die andere stärker dreht bezw. stärker reduziert als die auf ihre Reinheit zu prüfende Zuckerart.

Saccharose z. B. kann Raffinose und eine anorganische Beimengung, Maltose Glykose und Dextrin etc. gerade in solchem Mengenverhältnis beigemischt enthalten, daß das Reduktionsvermögen bezw. $[\alpha]_D^{20}$ die gleiche Größe zeigt.

Zur vollkommen sicheren Feststellung der Reinheit einer Zuckerart (Di- oder Tri-Saccharid) verfährt der erstere von uns wie folgt:

Man löst z. B. etwa 5 g (eine genaue Wägung ist nicht erforderlich) einer Zuckerart in 100 ccm Wasser, polarisiert im 200 mm-Rohr bei 20° und berechnet aus der abgelesenen Drehung den Prozentgehalt der Zuckermenge nach der Gleichung:

$$\text{\% Zucker} = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]_D^{20} \cdot 2}.$$

Nun wird nach den bei der Zuckerart angegebenen Bedingungen hydrolysiert und die Enddrehung $= \alpha_1$ abgelesen. Die Drehungsdifferenz ist demnach $\alpha - \alpha_1$. Dividiert man mit der praktischen spezifischen Drehungsdifferenz oder noch besser mit dem arithmetischen Mittel aus praktischer und berechneter spezifischer Drehungsdifferenz, so findet man ebenfalls die Zuckermenge.

$$\text{\% Zucker} = \frac{\alpha - \alpha_1}{\delta_D^{20}}.$$

Ist der Zucker rein, so müßen die auf verschiedenem Wege gefundenen Zuckermengen vollkommen übereinstimmen. Geringste Verunreinigungen geben schon große Differenzen.

2. Bestimmung von Zuckerarten nebeneinander.

Da durch Einhalten der von uns angegebenen Bedingungen der Hydrolyse von Saccharose, Maltose, Laktose, Dextrin und relativ kleine Menge Invertzucker nicht angegriffen werden, so gibt uns diese Erkenntnis ohne weiteres ein Bestimmungsverfahren für Saccharose neben allen anderen Zuckerarten, ausgenommen Raffinose.

Man polarisiert z. B. ein Gemisch verschiedener Zuckerarten und invertiert mit Hilfe der bei Saccharose angegebenen Bedingungen. Die Anfangsdrehung sei α und die Enddrehung α_1; Drehungsdifferenz ist daher $\alpha - \alpha_1$. Dividiert man diese Differenz durch die spezifische Drehungsdifferenz oder besser durch das arithmetische Mittel aus praktischer und berechneter spezifischer Drehungsdifferenz, so ergibt sich der prozentuale Gehalt an Saccharose aus der Gleichung:

$$\% \text{ Saccharose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,7396}$$

Dieses Verfahren läßt sich ohne weiteres zur Bestimmung von Saccharose in Honig, in kondensierter Milch etc. anwenden. Wie der eine von uns nachweisen wird, ist dieses Verfahren im Gegensatz zu allen jetzt gebräuchlichen Verfahren einwandfrei und soll jetzt schon die Anregung gegeben werden, dasselbe wenn möglich vergleichsweise mit anderen Verfahren in der Praxis anzuwenden.

Ohne weiteres ist ersichtlich, daß man durch Benutzung der von uns gegebenen Bedingungen auch Maltose und Laktose neben Glykose und Galaktose bestimmen kann. Man hat auch hier:

$$\% \text{ Laktose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{\delta^{20}_{D}} = \frac{\alpha - \alpha_1}{0,2784}$$

$$\% \text{ Maltose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{\delta^{20}_{D}} = \frac{\alpha - \alpha_1}{1.6315}$$

Ebenso läßt sich Raffinose neben allen anderen Zuckerarten, Saccharose ausgenommen, bestimmen:

$$\% \text{ Raffinose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{\delta^{20}_{D}} = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,0308}$$

Will man Raffinose und Saccharose nebeneinander bestimmen, so kann man mit Hilfe von α^{20}_{D} und δ^{20}_{D} zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten aufstellen und daraus beide Zuckerarten berechnen.

Ebenso kann man auch Maltose und Laktose nebeneinander bestimmen.

In nicht zu ferner Zeit wird der eine von uns Veranlassung nehmen, über die Bestimmung der Zuckerarten nebeneinander, soweit sie für die Nahrungsmittel-Chemie von Bedeutung sind, zu berichten.

Über havarierten bleihaltigen Thee.

Ein Beitrag zur Überwachung des Verkehrs mit Thee.

Von

P. Buttenberg.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Die Empfindlichkeit des Thees gegen Feuchtigkeit ist ein Faktor, der bei dem notwendigen weiten Transporte dieses Genußmittels nach den Verbrauchsländern wohl beachtet sein will. Man sucht das Feuchtwerden dadurch zu verhindern, daß man den Thee in Kisten versendet, die in Schilfmatten genäht und innen mit Bleifolie, dem sog. Theeblei, ausgekleidet sind. Von Ostindien aus gelangt ein kleiner Teil Thee auch in Blechpackung in den Verkehr und zwar entweder in Kisten mit dünnem verlöteten Blecheinsatz oder auch direkt in geschlossenen Kanistern, bei denen oben und unten je ein Holzdeckel aufgelegt ist. Die genannten Arten der hermetischen Verpackung schützen den Thee gleichzeitig vor Verlusten an Aromastoffen. Die Unterbringung des Thees in Blech ist im Handel nicht besonders beliebt. Dagegen ist das

Auslegen der Theekisten mit Bleifolie seit Jahrzehnten fast für den gesamten, etwa 2 000 000 Doppelzentner jährlich betragenden Weltkonsum [1]) im Gebrauch. Während die Chinakisten am Boden und am Deckel zumeist zwischen Thee und Blei eine Papiereinlage aufweisen, wird der indische, Ceylon- und Java-Thee stets nur direkt in Blei verpackt. Zwischen Blei und den Holzwandungen der Kiste liegt häufig eine weitere Papierschicht.

Die verschiedenen Originalverpackungen des Handels sind auf der nachfolgenden Abbildung zusammengestellt:



Fig. 5. Originaltheepackungen des Handels.

	Handelsbezeichnung und Art der Verpackung	Art des Thees	Ungefähres Gewicht des Inhaltes
a) Linke Reihe	Größere Boxes, mit Blei ausgekleidet	Ceylonthee	5 kg
	¹/₂ Kiste, mit Blech ausgeschlagen	„	30 „
	¹/₁ sogen. Patentkiste, mit Blei ausgekleidet	„	50 „
b) Mitte	Kleine Boxes, mit Blei ausgekleidet	Chinesischer Thee	2,5 kg
	Größere Boxes, mit Blei ausgekleidet	„ „	10,0 „
	¹/₂ Kiste, mit Blei ausgekleidet	„ „	22,0 „
	¹/₁ Kiste, mit Blei ausgekleidet	„ „ (Blütenthee)	25,0 „
c) Rechte Reihe	Kleine Boxes mit Schiebedeckel, und mit Blei ausgekleidet	Ceylonthee	2,5 kg
	¹/₂ Kiste, mit Blei ausgekleidet	„	25,0 „
	¹/₁ Blechkiste, sogen. Metallkiste	Indischer Thee	50,0 „

[1]) 1904 führte Deutschland 32 517 Doppelzentner Thee ein.

Außer den beschriebenen Originalaufmachungen, in welchen Thee importiert wird, bringen Hamburger Firmen auch kleinere Kisten und Pakete mit Bleifolie ohne Papierzwischenlage in den Handel. Derselben Verpackungsart bedient sich Rußland und auch die englische Mazzawatti-Compagnie.

Wir hatten schon früher einmal Veranlassung, ein im Verkehr befindliches 100 g Paket zu untersuchen, bei dem der Thee direkt in Bleifolie untergebracht war. Es lag eine in Deutschland hergestellte, verzinnte Folie vor, die 94,5 % metallisches Blei enthielt. Der darin befindliche, sehr trockene Thee erwies sich als bleifrei. Dem betr. Pakete war ein Zettel beigelegt mit dem Aufdrucke:

„.... Der Thee behält in dieser Packung (D.R.P.M. 195326) sein Aroma und seine Fülle .... Die giftfreien Bleifolien sind absolut unschädlich."

Die Unterbringung des Thees in Bleifolie, zumal wenn eine Zwischenlage von Papier gewählt wird, ist, so lange die Ware trocken bleibt, mit einer Gefahr für die menschliche Gesundheit kaum verknüpft. Die seit einer langen Reihe von Jahren handelsübliche Art der Verpackung bestätigt dies. Es liegt aber auf der Hand, daß wenn der in Blei verpackte Thee feucht wird, — sei es bei der Beförderung der Originalkisten auf dem Wasserwege, sei es bei unsachgemäßer Aufbewahrung der Detailpackungen im Haushalte und dergl. — daß dann durch direkte Oxydation und Kohlensäureaufnahme sowie infolge der Bildung von flüchtigen Säuren im Thee (Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure u. s. w.) die Bleiverkleidung leicht angegriffen wird und in diesem Zustande große Neigung besitzt, Bleiteilchen an das verpackte Genußmittel abzugeben. Dies kann in gelöstem Zustande und auch auf rein mechanischem Wege erfolgen. Letzteres besonders deshalb, weil derartig veränderte Bleifolie meist eine sehr zum Zerbröckeln neigende Beschaffenheit annimmt. Dahin gehende Versuche sind bereits von Pedler[1]) in Kalkutta angestellt. In den technischen Erläuterungen für den Entwurf des Gesetzes betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen bringt Wolffhügel[2]) weitere Angaben von Girard, Bernstein und Werigo über das Vorkommen von Blei als Verunreinigung des Thees, hervorgerufen durch die besprochene Art der Verpackung. Vorgekommene Vergiftungen infolge des Genusses von bleihaltigem Thee sind dort ebenfalls aufgezählt. Eine weitere Mitteilung über bleihaltigen Thee liegt von Bertschinger vor[3]).

Im Jahre 1887 hat Sendtner[4]) 16 Folien aus Originalkisten analysiert. Vier derselben waren bleifrei und zwölf enthielten 60,71—98,55 % Blei. Der Thee aus diesen Kisten ist in sieben Fällen untersucht. Dabei zeigte sich, daß drei Proben Blei aufgenommen hatten — allerdings nur in Mengen von 0,001—0,0027 % Pb. Ferner ist auch im Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes[4]) der Übergang von Blei in Thee aus den Folien festgestellt.

Obgleich in den Materialien zur technischen Begründung des Gesetzentwurfes gegen die Verfälschung der Nahrungs- und Genußmittel die Erklärung enthalten ist, daß die Verpackung des Thees in Bleifolie oder in sehr bleihaltige Zinnfolie als gesundheitsschädlich anzusehen ist, hat sich bekannterweise seinerzeit mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringe Gefahr und mit Rücksicht auf die Interessen des Handels

---

[1]) Ref. in Reclam's Gesundheit 1886, 966.

[2]) Arbeiten Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1887, 2, 153.

[3]) Chem.-Ztg. 1891, 15, Rep. 289.

[4]) Archiv für Hygiene 1893, 17, 434.

der Reichstag bei der Beratung des Gesetzes betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen nicht für ein Verbot der Bleifolien als Verpackungsmaterial für Thee ausgesprochen.

Im Laufe des verflossenen Jahres hatten wir Gelegenheit, hier am Orte einen Fall zu bearbeiten, in welchem es sich um die Havarie einer großen, in Bleifolie verpackten Theesendung handelte.

Eine Kastenschute — ein Fahrzeug, das zur Lastbeförderung zwischen Seeschiff und Speicher dient — war mit einer Ladung von 770 halben Kisten mit ungefähr je 22 kg Souchong-Thee in einem Fleete gesunken und nach etwa 12 Stunden wieder gehoben worden. Der Inhalt der einzelnen Theekisten war dabei in dem flachen unreinen Wasser mehr oder weniger durchnäßt und in Gärung übergegangen. Wenige Tage nach der stattgefundenen Havarie wurde der Thee im Auftrage der Assekurateure durch einen Auktionator verkauft, wobei letzterer ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht haben soll, daß nach seiner Ansicht die Ware zum Genuß für Menschen nicht mehr verwendbar sei. Der Thee ist von verschiedenen Firmen erstanden, gesondert und nach dem Trocknen der durchfeuchteten Anteile in Beutel, Säcke und Fässer verpackt worden. In den verschiedenen Lagerräumen fand darauf unter Zuziehung von chemischen und kaufmännischen Sachverständigen eine polizeiliche Besichtigung und Probenentnahme statt. Die unabhängig voneinander ausgeführten Untersuchungen der Sachverständigen deckten sich vollständig miteinander. Ein kleiner Teil des Thees, der, oben auf der Ladung schwimmend, nicht feucht geworden und sorgfältig von der übrigen Ware getrennt war, konnte als einwandfreies Genußmittel dem Verkehr überlassen werden. Der überaus größte Teil des bereits versandfertig verpackten Genußmittels mußte dagegen beanstandet werden. Denn dieser Thee war durch die Aufnahme von unreinem Fleetwasser und durch das Lagern in feuchtem Zustande in Gärung übergegangen und zeigte bei der direkten sowie bei der im Aufguß vorgenommenen Prüfung einen muffig-moderigen Geruch und Geschmack. Teilweise war der Thee durch schon mit unbewaffnetem Auge erkennbare Wucherungen von Schimmelpilzen zu Klumpen zusammengeballt.

Das zur Verpackung bei der Seereise verwendete Material einschließlich der Bleiauskleidungen fand sich bei der Besichtigung zum Teil noch vor. Die Bleifolien waren fast durchweg stark angegriffen und mit einer leicht sich ablösenden Schicht von einem weißen und braunen Oxydationsbelag bedeckt. Dabei zeigte das Metall selbst eine stark brüchige Beschaffenheit. Verschiedene Proben dieser Folien sind analysiert worden und ergaben folgende Werte:

Theebleifolie	Äußere Beschaffenheit	Blei-Gehalt
I	Kaum angegriffen	73,8 %
II	Stark brüchig mit braunem Überzug	88,3 „
III	Desgl.	85,9 „
IV	Stark brüchig mit weißem Überzug	95,2 „

Das als Einlage verwendete dünne Papier, welches zumeist mit bunten Bildern in grellen Farben bemalt war, erwies sich als stark mit Blei durchtränkt. Die Befürchtung lag daher nahe, daß auch Blei rein mechanisch als feine Teilchen bezw. in gelöstem Zustande in den Thee übergegangen war. Bei der vorgenommenen Prüfung auf Blei, die in der Asche von je 100 g Thee ausgeführt wurde, erwiesen sich sämtliche Proben, welche die zuvor beschriebenen äußeren Eigenschaften des havarierten

Thees zeigten, als bleihaltig. Der Gehalt an diesem Metalle war — nach den Proben zu schließen, bei denen diese Bestimmung quantitativ durchgeführt worden ist — relativ gleichmäßig (15,6—20,8 mg Pb. in 100 g Thee (vergl. die Zusammenstellung S. 115). Aus diesen Zahlen läßt sich der Schluß ziehen, daß bei den betr. Proben weniger eine rein mechanische Beimengung als eine gleichmäßige Infiltration von Blei vorlag. Dieser Anteil der havarierten Ladung war auf durchlochten Horden getrocknet und infolge des dabei vorgenommenen häufigen Umwendens weitgehend von feineren Beimengungen befreit.

Der havarierte Thee ist von uns naturgemäß als verdorben und von seiten des medizinischen Sachverständigen als gesundheitsschädlich beanstandet worden. Welche Gefahren der Genuß von bleihaltigem Thee in sich schließt, geht aus dem Umstande hervor, daß nach Brouardel[1]) die längere Zeit fortgesetzte Aufnahme schon von täglich 1 mg Blei genügt, um chronische Bleivergiftungen beim Menschen hervorzurufen.

Für den direkten Genuß in Form von Theeaufguß, Theeextrakt und dergl. durfte selbstverständlich der Thee unter keinen Umständen zugelassen werden. Dagegen lag kein Anlaß vor, einer Freigabe zum Zweck der Gewinnung von Koffein entgegenzutreten. Um dabei jedoch eine Verschleppung der Ware zu verhüten, wurde empfohlen, von einer Beschlagnahme nur dann abzusehen, wenn es möglich sein sollte, die Verarbeitung auf Koffein unter unmittelbarer polizeilicher Überwachung vorzunehmen.

Dort wo bei ähnlichen Vorgängen ein Inverkehrbringen zu befürchten ist, können dem Thee auch Stoffe beigemengt werden, die seine Verwertung als Genußmittel unmöglich machen, dagegen bei der Verarbeitung auf Koffein keinen störenden Einfluß ausüben. Eine derartige Denaturierung sieht der deutsche Zolltarif vor, sobald Thee zum Zwecke der Koffeingewinnung vom Eingangszoll (100 kg = 100 Mk.) befreit werden soll. Bei der zollamtlichen Denaturierung ist den obersten Landesfinanzbehörden die Anwendung eines der nachfolgenden aufgezählten Mittel: 5 % Wermutpulver, 1/4 % Terpentinöl, 3 % eines Gemisches von roher Karbolsäure und Petroleum, 5 % gelöschter Kalk oder 125 g Rosmarinöl auf 100 kg Thee überlassen.

In England unterliegt jeder Thee bei der Einfuhr einer Untersuchung. Nach Mitteilung aus Handelskreisen bestand früher die englische Zollbehörde darauf, daß stark havarierter Thee verbrannt bezw. in die Themse geworfen wurde. Jetzt kann beschädigter Thee dort, um wenigstens das Koffein zu retten, nach der Unbrauchbarmachung als Genußmittel (mit Hilfe von Petroleum, Asa foetida und dergl.) freigegeben werden. Gelegentlich stößt man auf Angaben[2]) dahin gehend, daß der von der Einfuhr in England zurückgewiesene Thee als „redried tea" oder „for exportation only" und dergl. seinen Weg nach dem Kontinent nehmen soll. Diese Verhältnisse scheinen sich geändert zu haben, da beschädigter Thee beim Versand nach dem Auslande so lange verfolgt werden soll, bis der englische Konsul die Ankunft im Landungshafen bestätigt.

---

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1904, 360.

[2]) Schwarzkopf, Der Thee. Halle a. S. Verlag von Wilh. Knapp, 1881, S. 52. — Feistmantel, Die Theekultur in Britisch-Ost-Indien. Prag 1888, J. G. Calve'sche Buchhandlung (Ottomar Beyer), S. 36; entnommen aus Dr. Klencke, Lexikon der Verfälschungen 1879.

Obgleich für die Beurteilung in bezug auf die verdorbene bezw. gesundheitsschädliche Beschaffenheit des Thees die zuvor angeführten Untersuchungen genügten, habe ich es für zweckmäßig erachtet, die chemische Zusammensetzung der einzelnen Proben näher festzustellen. Die dabei gewonnenen Befunde sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Beschaffenheit des Thees	Wasser	Wässeriges Extrakt	Koffein	Mineralstoffe					Blei
					Gesamt-	% des Thees		% der Gesamtmineralstoffe		
						in Wasser löslich	in HCl unlöslich	in Wasser löslich	in HCl unlöslich	
		%	%	%	%					%
I	Nicht beschädigt .	6,40	34,4	2,51	5,55	3,44	0,321	61,9	5,78	nicht nachweisbar
II	„ „ .	8,36	34,2	2,65	5,64	3,31	0,378	58,7	6,70	
	Im Durchschnitt	7,38	34,3	2,58	5,59	3,37	0,349	60,3	6,24	—
III	Havariert . . .	9,14	27,3	2,38	4,92	2,41	0,443	49,0	9,00	vorhanden
IV	„ . . .	8,29	27,2	2,79	4,59	2,05	0,482	44,6	10,50	„
V	„ . . .	9,46	26,4	2,46	3,76	1,40	0,450	37,2	11,96	0,0166
VI	„ . . .	9,29	26,8	2,40	4,02	1,55	0,475	38,5	11,81	0,0184
VII	„ . . .	8,80	26,3	2,45	4,15	1,62	0,503	39,0	12,12	0,0208
VIII	„ . . .	9,30	27,0	2,47	3,79	1,40	0,391	36,9	10,31	0,0156
	Im Durchschnitt	9,05	26,8	2,47	4,20	1,74	0,457	40,9	10,95	—
IX	Mit Wasser ausgebrüht	6,34	17,4	1,45	3,43	0,913	0,355	26,6	10,35	—

Bei der Bestimmung des wässerigen Extraktes nach dem Verfahren von Trillich[1]) sowie nach den Angaben der „Vereinbarungen" zeigte sich, wie schon Beythien, Bohrisch und Deiter[2]) festgestellt haben, daß diese Methoden keine brauchbaren Werte geben. Außerdem schied der havarierte Thee beim Ausbrühen mit Wasser viele feine schwarze Teilchen ab, die das Abfiltrieren des wässerigen Auszuges sehr erschwerten. Es ist daher der von letzteren Autoren vorgeschlagene Weg, das Auskochen des in Leinwandsäckchen untergebrachten Thees, gewählt worden. Die dabei gefundenen Werte ergaben bis zu 12 % höhere Zahlen als die Methode der „Vereinbarungen".

Die Bestimmung des Koffeins erschien schon deshalb erwünscht, um sich ein Bild von der etwaigen Einträglichkeit der Verarbeitung auf Koffein zu machen, dann aber auch um zu sehen, ob sich bei der Havarie ein Einfluß auf jenen Körper bemerkbar gemacht hat. Die Koffeinbestimmung ist nach der von Katz[3]) abgeänderten Beitter'schen Methode ausgeführt worden. Da die Referate[4]) über jene Mitteilung ungenaue Angaben in bezug auf die zu wählenden Gewichtsmengen aufweisen, so mag die Arbeitsweise, nach welcher die Bestimmung bei Thee durchzuführen ist, folgen:

---

[1]) H. Trillich, Die Kaffeesurrogate. München 1889.
[2]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 145.
[3]) Verhandlungen Deutscher Naturforscher und Ärzte 1902, S. 664.
[4]) Vergl. auch diese Zeitschrift 1902, 5, 1213.

10 g Thee werden mit 200 g Chloroform und 5 g 10%-igem Ammoniak in mit Glasstopfen verschlossenem Kolben etwa eine Stunde unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit mit Hilfe eines bedeckten Trichters oder eines Sander'schen Zigarettenfilters schnell abfiltriert. 150 g des Filtrates befreit man durch Destillation vollständig vom Chloroform, nimmt den Rückstand unter vorsichtigem Erwärmen in etwa 5 ccm Äther auf und setzt 20 ccm 0,5%-ige Salzsäure hinzu. Nach dem Verdampfen des Äthers filtriert man die erkaltete Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und wäscht mit kleinen Mengen 0,5%-iger Salzsäure nach. Das saure Filtrat wird 4—5-mal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die filtrierten Chloroformlösungen geben sodann nach dem Abdestillieren und Trocknen des Rückstandes bei 100° ein so reines Koffein bei Thee, daß die sonst anzuwendende Reinigung mit Bleihydroxyd und Magnesia fortfallen kann. Statt des Ausschüttelns mit Chloroform kann auch ein Perforieren der wässerigen Koffeinlösung angewandt werden.

Neben den Gesamt-Mineralstoffen sind in letzteren die in Wasser löslichen und ferner die in Salzsäure unlöslichen Anteile bestimmt worden.

Die ausgeführten Untersuchungen geben ein anschauliches Bild, in welcher Weise die stattgefundene Wasserbeschädigung sich beim Thee bemerkbar gemacht hat. Sieht man ab von den durch grobsinnliche Prüfung wahrnehmbaren Veränderungen und von der erfolgten Bleiaufnahme, so zeigt der havarierte Thee (Probe III—VIII) gegenüber der nicht beschädigten Ware (Probe I und II) wesentliche Unterschiede. Die nachfolgend angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Mittelwerte.

Das wässerige Extrakt ist von 34,3 auf 26,8% gesunken. Gleichzeitig ist damit ein Verlust an Gesamtasche und besonders an in Wasser löslichen Anteilen derselben eingetreten. Letzterer Wert kommt am besten als Prozente der Gesamt-Mineralstoffe zum Ausdruck (60,3—40,9 = 19,4%). Die in Salzsäure unlöslichen Anteile dagegen haben eine Erhöhung (6,24 auf 10,95 = 4,71%) erfahren.

Die Werte für das Koffein erschienen für den ersten Augenblick in den havarierten Theeproben etwas hoch, jedenfalls kann die Abnahme nicht als eine dem wässerigen Extrakt entsprechende angesehen werden. Bei der eingangs näher beschriebenen Art der Havarie ist naturgemäß ein direktes Auslaugen der in kaltem Wasser löslichen Anteile eingetreten. Die verhältnismäßig geringe Abnahme des Koffeins erklärt sich jedoch nicht allein aus dessen schwererer Löslichkeit in kaltem Wasser, sondern es gesellt sich hierzu noch der Umstand, daß in dem naß lagernden Thee eine Gärung, die äußerlich durch eine Erwärmung zu merken war, eingetreten ist. Hierbei sind das wässerige Extrakt, die Gesamtmineralstoffe und deren in Wasser lösliche Anteile in Mitleidenschaft gezogen, während das Koffein diesem Zersetzungsvorgange einen größeren Widerstand entgegengestellt hat.

Um neben dem Bilde der Havarie bei der gleichen Ware diejenigen Veränderungen vor Augen zu führen, welche beim einfachen Ausbrühen des Thees eintreten, ist aus einem Gemische der Proben I und II die Probe IX hergestellt. Dabei sind 70 g Thee mit einem Liter heißem Wasser übergossen, nach 30 Minuten langem Stehenlassen abgeseiht und sodann bei mäßiger Wärme getrocknet worden. Die Zusammensetzung eines derartigen Thees richtet sich naturgemäß nach dem Grade der stattgefundenen Ausbrühung. Im allgemeinen sind beim ausgekochten Thee die Werte für Extraktgehalt, Gesamt-Mineralstoffe und deren in Wasser lösliche, sowie in Salz-

säure unlösliche Anteile, ähnliche wie bei unserem havarierten Thee; der Koffeingehalt dagegen ist wesentlich stärker herabgesetzt.

Nach den Angaben in der Literatur[1]) soll havarierter Thee an dem erhöhten Chlorgehalte der wasserlöslichen Mineralstoffe zu erkennen sein. Von einer dahingehenden Untersuchung ist abgesehen worden, da unser Thee nicht auf See sondern vom Süßwasser durchnäßt worden ist.

Beim Nachweis des Koffeins durch Sublimation nach den Angaben von Nestler[2]) lieferten die havarierten Theeproben sämtlich schöne Koffeinnadeln, die direkt ausgebrühte Probe IX gab dagegen, trotzdem dort dies Alkaloid noch enthalten war, keine derartigen Krystalle.

Im vorliegenden Falle ist es einem glücklichen Umstande zu verdanken, daß der havarierte Thee noch als ganze Sendung die Aufmerksamkeit der mit der Nahrungsmittelkontrolle betrauten Behörden auf sich gezogen hat. Welche Schwierigkeiten und Gefahren würden dagegen eingetreten sein, wenn der Zustand der Ware erst nach der Verteilung in die einzelnen Konsumgebiete erkannt worden wäre? Gleichzeitig zeigte dieser Vorgang, daß die Überwachung der vom Auslande kommenden Nahrungs- und Genußmittel gerade an den Einfuhrstellen von großer Bedeutung ist.

Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß eine Wasserbeschädigung des Thees gegenüber früheren Jahren viel seltener vorkommt. Es ist dies auf den Umstand zurückzuführen, daß der Seeweg von Asien durch den Suezkanal wesentliche Abkürzung erfahren hat, und daß jetzt vorzüglich eingerichtete Schnelldampfer beim Versand zur Verfügung stehen. Welchen Einfluß die inzwischen fertig gestellte sibirische Bahn mit dem Verladungsplatze Dalny ausübt, hat sich infolge der Kriegswirren noch nicht gezeigt.

Aus dem besprochenen Vorgange soll nicht etwa die Notwendigkeit hergeleitet werden, daß jeder Thee bei Ankunft vom Auslande einer chemischen Untersuchung unterworfen werden muß. Dazu liegt kein Anlaß vor. Denn einen durch Wasser beschädigten und wieder getrockneten Thee wird durchweg jeder fachkundige Theehändler an den äußeren Merkmalen und bei der Prüfung der Ware im und nach dem Aufguß erkennen. Eine solche Ware trotzdem ohne weiteres als Genußmittel in den Handel zu bringen, dürfte allerdings als eine gewissenlose Handlung anzusehen sein, da gerade unsere Ausführung gezeigt hat, daß Thee infolge der allgemein üblichen Unterbringung in Bleifolie bei einer Wasserbeschädigung direkt eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit annehmen kann. Havarierter Thee ist daher unter allen Umständen vom Verkehr als Genußmittel auszuschließen. Ferner ist bei der chemischen Untersuchung von Thee, sobald der Verdacht besteht, daß eine mit Wasser beschädigte Ware vorliegt, unbedingt eine Prüfung auf Blei, wobei nicht zu kleine Substanzmengen in Arbeit zu nehmen sind, auszuführen.

---

[1]) Elsner, Die Praxis des Chemikers. Leipzig 1895, S. 474.

[2]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 245.

Welche Mindestforderungen sind an Malz für Malzkaffee zu stellen?

Von

Heinrich Trillich in Karlsruhe-Rüppurr.

In den deutschen „Vereinbarungen" findet sich hinsichtlich der Kaffeesurrogate der Grundsatz, daß sie unter einer ihrer wirklichen Beschaffenheit entsprechenden Bezeichnung in den Handel zu bringen sind [1]); es müssen also als „Malzkaffee" bezeichnete Produkte sinngemäß aus Malz hergestellt sein.

Wer jedoch in die Lage gekommen ist, die sehr zahlreichen als „Malzkaffee" gehandelten Produkte fortlaufend und näher zu untersuchen, wird über ihre Verschiedenheit sehr erstaunt gewesen sein. Nicht nur, daß gegen früher, wo man nur trocken geröstetes Brenn- und Braumalz, das sog. Farbmalz, kannte, seit 1890 die von mir eingeführte Röstung durchfeuchteter Malze — nach Analogie der sog. Karamelmalze — wesentlich andere, besser schmeckende Malzkaffees ergab, es zeigte sich auch sehr bald eine große Unsicherheit über den Begriff „Malz" [2]) selbst und diese Unsicherheit ist nicht nur bis jetzt nicht gewichen, sie ist geradezu größer geworden.

Die Tatsache, daß rohe wie gemälzte Cerealien durchaus andere Produkte geben, wenn sie im durchweichten Zustande sofort geröstet werden, gegenüber denen, die durch Rösten eines trockenen Getreides oder eines völlig trocken gedarrten Malzes erhalten werden, ist in ihrer Tragweite in praktischer und analytischer Beziehung nicht genügend bekannt.

Trockene Röstung gibt dunkle, bitter und scharf schmeckende Röstprodukte mit Extraktziffern von 60—65 %, einen mehligen Bruch, grauviolette Farbe mit Milch — wir haben es im wesentlichen mit stark dextrinisierter Stärke, bezw. Röstbitter zu tun, beim Malz ist der Zucker schon überkaramelisiert.

Feuchte Röstung gibt hellere, relativ mild schmeckende Röstprodukte mit Extraktziffern von 30—40 %, einen glasig krystallinischen Bruch, kaffeebraune Farbe mit Milch — wir haben es im wesentlichen mit einem vor dem Rösten verkleisterten Korninhalt zu tun, der sich bei relativ niederer Temperatur bräunt und helle Maltosekaramele enthält.

Obwohl ich schon früher diese Verhältnisse geschildert habe [3]), muß ich sie doch berühren, weil der niedere Extraktgehalt solcher feucht gerösteter Produkte zu mehreren Mißdeutungen geführt hat, so z. B. zur Behauptung einer „schwachen" Röstung — oder einer „Auslaugung der Maltose" oder endlich einer zu schwachen Mälzung. Diese letztere findet sich auch in der neuen Auflage der „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel [4])" von König.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894, **1**, 411; 1895, **2**, 275; 1896, **3**, 351 und „Vereinbarungen" 1902, Heft III, S. 37.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, **3**, 351.

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 540 und 719.

[4]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Berlin, Julius Springer. 4. Aufl., 1904, **2**, 1093.

König sagt: „Da gutes Malz 70—80 % Extraktausbeute liefert, so kann ein Malzkaffee „unter Berücksichtigung des Röstverlustes 55—70 % Wasserextrakt liefern. Größere Abweichungen von der unteren oder oberen Grenze müssen entweder auf die geringere oder größere Keimung (Mälzen) oder auf die stärkere oder schwächere Röstung zurückgeführt werden."

Ich möchte dazu bemerken, daß auch das beste Malz nur dann 70—80 % Extrakt liefert, wenn es braumäßig vermaischt wird — sowie man aber die von mir vorgeschlagene Extraktbestimmung, die der praktischen Kaffeebereitung nachgebildet ist, anwendet, scheidet natürlich die maischende Wirkung der Diastase aus und man erhält nur 45—55 % Extrakt — beim Malzkaffee hat man überhaupt keine Diastase mehr. Es sind also falsche Größen in Vergleich gesetzt. Ganz abgesehen davon ist aber lediglich die Verkleisterung bei der feuchten Röstung die Ursache der geringeren Extraktzahl, aber auch des besseren Geschmackes.

Daß die Extraktziffer an sich für den Genußmittelwert ohne Bedeutung ist, habe ich schon wiederholt betont; es berührt mich immer peinlich, wenn ich lese, der Malzkaffe A mit vielleicht 50 % Extrakt sei dem Malzkaffee B mit nur 35 % seines höheren Extraktgehaltes und Nährwertes wegen vorzuziehen. Genau mit demselben Recht kann man sagen, Zichorie mit 70 % Extrakt ist dem feinsten Bohnenkaffee mit nur 25 % Extrakt dreimal vorzuziehen. Ausschlaggebend ist eigentlich nur der chemisch nicht faßbare Genußmittelwert, denn tatsächlich wird der feucht geröstete Malzkaffee mit 35—45 % Extrakt überall dem Farbmalz mit 60—65 % Extrakt vorgezogen, und genau so liegen die Verhältnisse bei feucht und trocken gerösteter Gerste bezw. anderen Cerealien.

Die äußerliche Ähnlichkeit zwischen feucht geröstetem Malz und feucht gerösteter Gerste, die sich für den Nichtpraktiker auch auf den Schnitt erstreckt, dann die naheliegenden Gedanken, weder Karamelmalz auf Malzkaffee weiterzurösten, noch Darrmalz neuerdings einzuweichen, sondern direkt feuchtes Grünmalz zu rösten, waren aber Ursache, daß zahlreiche Fabrikate auftauchten, die zur Führung des Namens „Malzkaffee" wohl nicht berechtigt sind.

Selbst diejenigen Fabrikanten, die sich die Mälzungsanlage, die Mälzungskosten und die Mälzungsverluste gänzlich sparten, einfach Gerste einweichten und dann brannten, fanden Verteidiger für ihre Behauptung, das sei ebenfalls Malz — ja vor einem Berliner Gericht erfolgte Freisprechung, weil man unglaublicherweise sogar von einem „Zichorienmalz", das sind genäßte Zichorienschnitzel, sprach. Nun ist uns Süddeutschen der Begriff „Malz" allerdings mehr ins Blut übergegangen, als den Norddeutschen, aber daß man einen bloßen Einweichprozeß als Mälzung bezeichnet, ist doch kaum glaublich.

Trotzdem ist in einem neuerlichen Prozeß von einem Herrn des Berliner Instituts für Gärungsgewerbe die Behauptung aufgestellt worden — „man könnte unter Umständen schon geweichte Gerste als Malz bezeichnen". Diese der bisherigen Auffassung des Begriffes „Malz und Mälzen" widersprechende Ansicht wird nach meinen Erkundigungen mit der Möglichkeit begründet, daß schon beim Einweichen eine Enzymogenbildung, d. h. die Bildung derjenigen Fermente beginnt, die die Eiweißkörper in Enzym, d. i. Diastase umwandeln.

Nach meinem Dafürhalten haben wir keine Ursache, diese vorerst rein hypothetische Auffassung uns zu eigen zu machen, denn wenn man geweichte Gerste darrt,

wird sie niemand als Malz kaufen — erst das Produkt, in dem das Enzym Diastase entwickelt ist und schon kräftig gewirkt hat, ist praktisch „Malz“.

Die meisten neueren Versuche, Gerstenkaffee als Malzkaffee zu verkaufen, haben zu Verurteilungen meist auf Grund des § 1 des Gesetzes über unlauteren Wettbewerb geführt, indem Anpreisung und Benennung etwas Wertvolleres voraussetzen lassen (Malz), als tatsächlich geliefert wird (Gerste).

Auch gegen die Verwendung der Bezeichnung „Malzgerstenkaffee“ muß ich mich aussprechen, da sie eine Verschleierung bezweckt und nicht ohne weiteres auf einen aus „Malzgerste“ hergestellten Gerstenkaffee schließen läßt, wobei die mälzungsfähige Gerste in Gegensatz zu Futtergerste treten soll, aber von vornherein ihren Beruf verfehlt, weil sie ja gar nicht gemälzt wird.

Nun gibt es aber von der bloß in Wasser eingeweichten Gerste bis zum fertigen Darrmalz zahlreiche Zwischenstufen, sog. Spitzgerste, Grünmalz mit seinen verschiedenen Entwickelungsstufen, Schwelkmalz, Darrmalz, und sehr bald trat die Frage auf, von welchem Stadium an kann eine keimende Gerste eigentlich als Malz bezeichnet werden?

Für die Brauerei, Brennerei und Malzextraktfabrikation konnte eine solche Frage eigentlich nicht auftauchen, weil man aus alter Praxis ganz bestimmte Wachstumseigenschaften zu fordern gewohnt ist, aber findige Malzkaffeefabrikanten machten einfach den Einwand, ja so gut man für alle anderen Zwecke besondere Malze darstelle, so gut müßten sie für Malzkaffee eben ein besonders kurz entwickeltes Malz herstellen und wenn sie dann nicht an der Quellgerste hängen blieben, so war es sicher bei der Spitzgerste. Ich hatte schon 1896 darauf aufmerksam gemacht, daß man allerdings nicht verlangen kann, daß Malzkaffee aus Brauereimalz hergestellt sei, weil dieser einen süßen Geschmack hat, der nur in Gegenden mit Feigenkaffeekonsum beliebt ist, während Gegenden mit Zichorienkonsum einen kräftigen Geschmack wollen, aber trotzdem soll Malz eben doch Malz sein.

Ich habe zahlreiche Malzkaffees im Handel gefunden, die sicher keinen eigentlichen Wachstumsprozeß durchgemacht haben, denn sie zeigten noch keinerlei oder nur unbedeutende Blattkeimentwickelung.

Gerade diese relativ leicht festzustellende Blattkeimentwickelung ist beim Malzkaffee vorläufig das einzige Beweismittel, daß überhaupt eine Keimung stattgefunden hat und wieweit diese Keimung ungefähr getrieben war.

Ich kann mich mit der in manchen Lehrbüchern stehenden Definition, „Malz ist geweichte und gekeimte Gerste, deren Keimungsprozeß unterbrochen wurde“, in dieser unbeschränkten Fassung nicht einverstanden erklären; die sämtlichen Gewerbe, die Malz machen und Malz handeln, präzisieren den Keimungsprozeß erst von der Bildung einer überschüssigen Diastasemenge und zugleich „Auflösung“ des Korninhalts an, wobei rund die Hälfte der Kohlenhydrate löslich wird.

Gleichgültig ob es sich im späteren Verlauf des Mälzens um Herstellung von Braumalz und Brennereimalz oder Kaffeemalz handelt, stets wird man von Malz nur reden können, wenn das „Auflösungs“-Stadium durchschritten worden ist.

Damit ist aber stets eine relative Entwickelung des Blattkeims bis mindestens zur halben Kornlänge verknüpft und ich habe den maßgebenderen Malzkaffeefabrikanten im Interesse einer bestimmten Begriffsfestlegung vorgeschlagen, als Malzkaffee nur Produkte herzustellen und anzuerkennen, bei denen der Mälzungsprozeß durch einen Blattkeim von mindestens halber Kornlänge dokumentiert ist. Natürlich muß

man die natürlichen Verschiedenheiten in der Keimenergie dabei berücksichtigen, wenigstens 100 Körner untersuchen, aber die Festlegung einer Art Minimalbegriff ist unbedingt notwendig. Die Fabrikate der meisten und gerade der größeren Fabriken zeigen sich durchaus weiter ausgemälzt, als damit gefordert ist, sodaß von einer Erschwerung ganz gewiß nicht gesprochen werden kann.

Wie schon erwähnt, versagen alle anderen Nachweise einer Mälzung, die diastatische Kraft ist zerstört, die Maltose ist karamelisiert, die Maltodextrine und die Stärke sind dextrinisiert, ja meistens darüber hinaus abgebaut — das Reduktionsverhältnis für Fehling'sche Lösung ist stark schwankend — die sonstigen Unterschiede im Schnitt, im Geschmack, in der Filtrationsfähigkeit etc. kennt nur der Praktiker — die Wurzelkeime sind abgefallen. Die Forderung einer durchschnittlichen Blattkeimentwickelung von halber Kornlänge ist tatsächlich eine Minimalanforderung an Malz, wenn man darunter einigermaßen das Produkt verstehen will, das bisher die Technik und die Wissenschaft, wie auch der Handel als „Malz" im allgemeinen bezeichnet haben und das, wie schon bemerkt, auch von der überwiegenden Mehrzahl der Malzkaffeefabrikanten als Ausgangspunkt benutzt wird.

Auch der Konsument hat ein Interesse an dieser Minimalforderung, denn er muß für Malzkaffee einen durch Einrichtungen, Arbeit und Substanzverluste bedingten höheren Preis anlegen; erhält er dann Gerstenkaffee, so ist er eben benachteiligt, denn Gerstenkaffee kann er billiger kaufen; wird ein solches Produkt aber als Malzkaffee billiger verkauft, so erweckt es den Eindruck eines vorteilhafteren Angebotes, in dem etwas Minderwertigeres geliefert wird, als die Bezeichnung erwarten läßt.

Da unsere Vereinigung ohnehin an eine Durchsicht der „Vereinbarungen" herangetreten ist, unterlasse ich es, jetzt schon bestimmte Anträge zu stellen, hoffe aber, daß meine Ausführungen zu einer einheitlichen Beurteilung auf diesem nicht unwichtigen Spezialgebiet beitragen.

Zur Beurteilung des Weinessigs.

Von

W. Fresenius-Wiesbaden.

M. H.! Die kurzen Mitteilungen, die ich Ihnen machen möchte, sind angeregt durch einige praktische Fälle aus meiner letzten Erfahrung. Mir sind wiederholt Gutachten vorgelegt worden, in welchen Weinessige lediglich deshalb beanstandet worden sind, weil ihr Glyceringehalt ein zu geringer war und bei denen deshalb nicht nur der Vorwurf erhoben wurde, daß sie nicht 20% Wein enthielten, sondern auch, daß sie im übrigen, durch Zusatz von Extrakt bezw. Mineralstoffen dem Weinessig täuschend nachgemacht seien.

Da ich meines Wissens der erste gewesen bin, der die Heranziehung der Glycerinbestimmung zur Entscheidung der Frage, ob Weinessig oder Spritessig vorliege, angeregt hat, so gestatten Sie mir wohl heute einmal den Stand unserer Erfahrungen über diese Frage, soweit ich sie habe verfolgen können, darzulegen und daran eine kurze Erörterung darüber anzuknüpfen, wie sichere und bestimmte Schlüsse man deshalb heute auf die Resultate der Glycerinbestimmung aufbauen kann.

Es sind jetzt gerade 20 Jahre, daß ich in diesem Kreise, auf der vierten Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie auf den Glyceringehalt des Weinessigs hinwies.

Die dort ausgesprochene Meinung, daß man sagen könne, ein Teil Alkohol bilde bei der Essiggärung ein Teil Essigsäure, während das Glycerin in seinem Bestand unverändert bleibe, also 7—10 bezw. 14% der Summe von Essigsäure und Alkohol ausmache, hatte ich mir gebildet auf Grund der Erfahrung, welche ich an einigen mir zur Untersuchung übergebenen Weinessigproben gemacht hatte.

Bei dieser Gelegenheit habe ich ferner darauf hingewiesen, aus welchen Gründen mir ein Schluß auf den Weingehalt aus der Menge der anderen Weinbestandteile, die sich noch in dem Essig finden, weniger sicher zu sein scheine.

Ich habe jedoch seinerzeit diese Erfahrung keineswegs als eine unbedingt und für alle Verhältnisse feststehende bezeichnet. In den wenigen Fällen, in welchen ich nachträglich ähnliche Untersuchungen auszuführen in der Lage war, habe ich Widersprüche zu derselben meinerseits nicht konstatieren können.

Im Jahre 1886 veröffentlichte H. Weigmann im Repertorium für analytische Chemie eine Notiz über diesen Gegenstand, in welcher er die Analyse eines Essigsprits, eines „echten Weinessigs“ und eines „Weinessigs aus Essigsprit + 20% Wein“ mitteilt.

Aus seinen Zahlen, von denen ich nur die Glycerinwerte für Essigsprit 0,011, echten Weinessig 0,147 und aus Essigsprit und Wein hergestellten Weinessig 0,087, hervorhebe, zieht er folgende Schlüsse:

„Weinessig läßt sich also wohl als solcher an den Bestandteilen des Weines, wie Alkohol, Weinstein, Weinsäure und Glycerin, sowie durch höheren Extrakt- und Aschengehalt von Essigsprit und somit auch von dem weniger konzentrierten Spritessig unterscheiden, selbst dann, wenn dieser Weinessig aus Essigsprit durch Zusatz von Wein hergestellt ist.

Was die Zusammensetzung des angeführten „echten Weinessigs“ betrifft, so möchte ich auf Grund der Berechnung des im Essiggut ursprünglich enthaltenen Weingeistes, der 7,53 Vol.-% betragen müßte, und des Verhältnisses dieses Weingeistgehaltes zu dem Extrakt-, Aschen- und Glyceringehalt schließen, daß derselbe wohl auch nicht echt, sondern ebenfalls mit Essigsprit verschnitten oder wenigstens durch Zusatz von Alkohol zum Wein hergestellter Essig sein möchte. Es werden sich also beim echten Weinessig die Zahlen für Extrakt, Asche, Phosphorsäure und Glycerin noch höher stellen müssen.“

Hieraus ergibt sich, daß die Angaben Weigmann's mit meinen frühreen Erfahrungen übereinstimmen, wenn man den aus Essigsprit mit 20% Wein hergestellten Weinessig ins Auge faßt, daß aber die als „echter Weinessig“ bezeichnete Probe Zahlen, speziell einen Glycerinwert, lieferte, welche meiner Erfahrung widersprechen. Allerdings bezweifelt Weigmann die „Echtheit“ dieses Weinessigs, ohne jedoch hierüber etwas Sicheres aussagen zu können.

Im Jahrgang 34 der Pharmazeutischen Zeitung hat Hugo Eckenroth eine Arbeit über Weinessig veröffentlicht, deren Inhalt ich nach dem Referat in der Zeitschrift für analytische Chemie[1]) folgen lasse:

„Über die Zusammensetzung der durch Gärung gewonnenen Weinessige hat Hugo Eckenroth eine Arbeit veröffentlicht, welcher ich folgende für den Analytiker wichtige Angaben entnehme. Das spezifische Gewicht der Weinessige schwankt zwischen 1,0116—1,0147;

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1889, 28, 253.

sinkt dasselbe unter 1,0100, so darf man auf Alkoholgehalt schließen. Die meisten Weinessige enthalten jedoch keinen Alkohol mehr. Der Extraktgehalt des Weinessigs schwankt zwischen 0,35—1,51 %. Selten sind mehr als Spuren Glycerin im Weinessig enthalten; in einem einzigen Falle fand Eckenroth 0,35 %, die meisten Weinessige enthielten 0,05—0,1 %. Ein konstantes Verhältnis zwischen Essigsäuregehalt und Glycerin konnte nicht beobachtet werden. Der Glyceringehalt des Weines scheint also bei der Essigbereitung durch tiefgehende Zersetzungen wesentlich vermindert zu werden. Der Gehalt der Weinessige an Essigsäure schwankte zwischen 4 und 7 %; gute Essige enthalten mindestens 6 %.

Der Weinstein ist stets als Hauptmerkmal eines reinen Weinessigs angesehen worden und ist es in der Tat. Jeder reine Weinessig enthält Weinstein. Zum Nachweis ist es jedoch unbedingt erforderlich, mindestens ein halbes Liter zu verdampfen, da viele Weinessige nur sehr geringe Mengen Weinstein enthalten. Die Gesamtasche eines Weinessigs beträgt selten mehr als 0,25 %, in weitaus den meisten Fällen dürfte dieselbe 0,15 % kaum übersteigen. Phosphorsäure befindet sich stets in der Asche, welche im übrigen die Bestandteile der Weinasche enthält."

Hierzu bemerkt der Referent Dr. W. Lenz:

„Es dürfte sich lohnen, diesen an industriell dargestellten Weinessigen „unzweifelhafter Reinheit" gewonnenen Ergebnissen solche an die Seite zu stellen, welche mit aus reinen und verschieden behandelten Weinen, sowie sogenannten Nachweinen selbst dargestellten Weinessigen erhalten sind."

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, welche sich nach Eckenroth auf die Produkte einer renommierten süddeutschen Weinessigfabrik beziehen sollen (hinsichtlich derer aber ein weiterer Beweis, daß sie tatsächlich nur aus Wein dargestellt waren, nicht vorliegt) stehen also, falls es sich um reinen Weinessig handelt, im Widerspruch mit meinen Beobachtungen und würden im Einklange mit denen Weigmann's an seinem „echten Weinessig" stehen, wenn dieser „echt" war.

Neuerdings hat sich Farnsteiner[1]) mit der Weinessigfrage beschäftigt und den Satz aufgestellt, daß, soweit man den jetzt historisch gewordenen Zustand festlegen könne, der reelle Handel unter Weinessig ein Produkt verstehe, das in 100 Raumteilen die Umwandelungsprodukte von wenigstens 20 Raumteilen Wein, welcher dem Weingesetz entspricht, enthält. In seiner Veröffentlichung legt er bei der Entscheidung der Frage nach dem Weingehalt den wesentlichsten Wert auf die Menge des in dem Weinessig vorhandenen Extraktgehaltes. In einer zweiten Abhandlung[2]) teilt Farnsteiner Analysen von Weinessigen mit, welche aus reinem Wein (unter Zusatz von je 20 Liter fertigen Weinessigs auf 100 Liter Wein) hergestellt waren und welche bei der Untersuchung am Schlusse der Essigbildung folgende Ergebnisse zeigten (g in 100 ccm):

	Alkohol	Gesamtsäure (Essigsäure)	Glycerin
Versuch I	3,75	3,56	0,72
„ II	0	7,60	0,59
„ III	1,23	6,00	0,52

Hierzu ist zu bemerken, daß der Essig No. I keine genügende Umwandlung des Weines zeigte.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, 3, 54.

[2]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 198.

Die Ergebnisse von Farnsteiner stehen wiederum im Einklang mit den von mir seinerzeit mitgeteilten Erfahrungen.

Ganz neuerdings hat Fröhner[1]) ebenfalls einen Wein (mit Essigsäure denaturiert), die daraus hergestellte 50 % Wein enthaltende Maische und den fertigen Essig untersucht.

Er erhielt für 100 ccm:

	Wein	Maische	Essig I	Essig II	Essig III
Alkohol	7,87 g	8,00 g	0	0	Spur
Gesamtsäure, berechnet als Essigsäure	1,25 „	1,09 „	8,47 g	9,03 g	7,83 g
Glycerin	0,291 „	0,136 „	0,126 „	0,153 „	0,154 „

In der kürzlich erschienenen vierten Auflage von König's Chemie der Nahrungsmittel finden sich noch eine Reihe von Weinessiganalysen, darunter zwei von meinem Vater ausgeführte, welche einer Mitteilung der Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygienie und Warenkunde entnommen sind[2]). Die als reiner Weinessig bezeichnete Probe hat dort auf 5,84 % Essigsäure nur 0,282 % Glycerin, desgleichen ist ein von J. König untersuchter, von der Ausstellung der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft zu Bremen stammender Weinessig angegeben, der auf 6,23 % Essigsäure 0,284 % Glycerin zeigt. Acht Analysen von Silva, sich auf reinen italienischen Weinessig beziehend, zeigen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Essigsäure . . .	4,01	4,82	2,92	3,10	4,40	5.98	3,65	6,70
Alkohol	3,24	4,13	2,83	2,33	2,67	2,33	0,34	0,10
Glycerin	0,686	0,527	0,556	0,512	0,532	0,512	0,254	0,480

Auch die Silva'schen Analysen stimmen mit den seinerzeit von mir angegebenen Erfahrungen im wesentlichen überein.

Vorstehendes ist meines Wissens das gesamte in der Literatur sich findende Material über die vorliegende Frage und man kann darauf hin eigentlich nicht behaupten, daß sie völlig abgeschlossen sei. Einerseits ist meine Beobachtung von Farnsteiner und Silva bestätigt worden, doch finden sich auch entgegengesetzte Angaben.

Es ist ja nun hinsichtlich einer Reihe von Fällen, in welchen geringe Glyceringehalte gefunden wurden, zwar die Vermutung ausgesprochen worden, die Weinessige seien nicht nur aus Wein hergestellt gewesen, aber bewiesen ist dies noch nicht und das entgegenstehende Beweismaterial ist immerhin ein nur geringes.

Vor allem ist noch nicht festgestellt, ob bei den verschiedenen Verfahren der Essigfabrikation, dem Orleans-Verfahren und dem Schnellessigverfahren, bei ihrer Anwendung auf reinen Wein oder auf eine Mischung von Wein und Branntwein die Verhältnisse hinsichtlich der Erhaltung des Glycerins die gleichen sind und weiter

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **9**, 361.

[2]) Ich kann über die Abstammung und Echtheit dieses Weinessigs meinerseits keinerlei Angaben machen.

liegen auch noch keineswegs genügende Erfahrungen darüber vor, ob bei dem gleichen Verfahren die Glycerinerhaltung immer in der gleichen Weise stattfindet.

Außer dieser Zusammenstellung der bisher vorliegenden tatsächlichen Erfahrungen möchte ich noch weiter auf folgende Punkte aufmerksam machen:

Die Glycerinbestimmung in der bei Wein üblichen Weise ist schon an und für sich mit gewissen Fehlerquellen behaftet. Überträgt man sie ohne weiteres auf Essig, so stellen sich namentlich wegen der großen Mengen von Essigsaurem Kalk erhebliche Schwierigkeiten ein.

Allen und Moor[1]) verwerfen deshalb die Glycerinbestimmung bei Essig. Farnsteiner und auch Froehner weisen darauf hin, daß man zunächst mehrfach unter Zusatz neuen Wassers eindampfen muß.

Wenn bei der Glycerinbestimmung ein gewisser Anteil des Glycerins der Bestimmung entgeht, so wird dieser absolut sich ungefähr gleich bleiben, relativ aber um so größer sein, je weniger Wein ursprünglich verwendet worden ist. Es wäre auf diese Weise eventuell wenigstens teilweise erklärlich, daß das von mir seinerzeit angenommene Verhältnis von Alkohol + Essigsäure : Glycerin bei nur aus Wein hergestelltem Essig zutreffen, bei nur 20 % Wein enthaltenden Weinessigen relativ weniger gut stimmen könnte.

Es dürfte sich deshalb empfehlen, von vornherein statt 100 ccm etwa 200 ccm in Arbeit zu nehmen.

Schließlich muß darauf hingewiesen werden, daß der Weinessig-Fabrikation von jeher namentlich stichig gewordene, kranke Weine zugeführt worden sind.

Bei diesen, sonst zur Weinessigbereitung durchaus geeigneten Weinen kann nun infolge der Einwirkung gewisser Mikroorganismen gerade das Glycerin zum Teil schon zerstört sein, was ich an stichigen Weinen selbst beobachtet habe. Zum Teil können diese Organismen auch während der Essigbildung weiter wirken.

Der von Froehner mitgeteilte Fall zeigt sehr schön, daß von vornherein schon der angewendete Wein in bezug auf seinen Glyceringehalt nicht normal war. Wenn auch keine Glycerinzerstörung eintrat, so läßt sich doch, wie ersichtlich, aus dem Glyceringehalt nicht der Weingehalt ableiten und noch viel weniger läßt sich aus den Zahlen von Froehner etwa der Schluß ziehen, die Essige müßten einen künstlichen, zur Täuschung bestimmten Extraktzusatz erhalten haben, weil wohl ihr Extrakt- aber nicht ihr Glyceringehalt der theoretischen Forderung entspricht, die man an 20 % Wein enthaltenden Weinessig stellen kann.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen und möchte diese dahin zusammenfassen, daß es sich wohl verlohnt, näher zu studieren, wie hoch der Glyceringehalt echter Weinessige und auch solcher, die 20 % Wein enthalten, tatsächlich ist, daß dieser Glycerinwert unter Umständen ein wertvolles Moment bei der Beurteilung sein kann, daß aber zurzeit unsere Kenntnisse und Erfahrungen noch nicht als genügende angesehen werden können, um auf die Glycerinbestimmung allein weitgehende und schwerwiegende Schlußfolgerungen zu gründen.

Dr. Möslinger fügt an diese Ausführungen folgende Mitteilung:

Die gleichen Erfahrungen wie Kollege Fresenius habe auch ich in letzter Zeit mit nicht genügend begründeten Beanstandungen von Weinessig machen müssen. Für den mit dem Gegenstand Wein genau vertrauten Chemiker ist natürlich auch das Aus-

---

[1]) Analyst 1893, 18, 240.

gangsmaterial der Weinessigfabrikation keine unbekannte Sache und so konnte ich denn einen Teil der von anderer Seite aufgestellten Anforderungen an Weinessig schon aus dem Grunde als unhaltbar erkennen, weil er mit den tatsächlichen Verhältnissen der Zusammensetzung dieses Ausgangsmaterials in Widerspruch stand. Allein solche gewissermaßen a priori geschöpften Gründe sind wenig wirksam in unserer so vorzugsweise auf Beobachtung und Erfahrung gestellten analytischen Wissenschaft. Ich habe es deshalb mit großer Freude begrüßt, daß der Vorsitzende des Vereins deutscher Weinessigfabrikanten, Herr Carl Moskopf, Fahr (Rheinl.), dem Gegenstande sein volles Interesse zuwandte und mir die Möglichkeit schuf, durch einige Untersuchungsreihen die tatsächlichen Verhältnisse und Vorgänge bei der Weinessigfabrikation zu studieren und auf diese Weise einen zwar bescheidenen, aber, wie ich hoffe, immerhin willkommenen Beitrag zur analytischen Beurteilung des Weinessigs zu liefern. Es trifft sich glücklich, daß Herr Moskopf sich zugleich der dankenswerten Mühe unterzogen hat, die ihm von mir gewordenen Erläuterungen und Analysen, sowie seine eigenen interessanten Schlußfolgerungen zu einem Druckbericht zusammenzufassen, sodaß ich ihn hier zur Verteilung bringen konnte. An Hand der Analysentabellen dieses Berichtes, die ich an dieser Stelle in revidierter Form zum Abdruck bringe, werden die Kollegen leicht in der Lage sein, sich selbst ein Urteil über die vorwürfige Frage zu bilden, und ich kann mich daher auf eine kurze Erläuterung beschränken. Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

Tabelle I. Analysen von Weinessigmaischen und den zugehörigen Weinessigen siehe S. 127.

Tabelle II. Analysen von Weinessigen.

100 ccm enthalten g — Weingehalt	No. 12 20 %	No. 13 20 %	No. 14 20 %	No. 15 25 %	No. 16 33 %	No. 17 40 %
Extrakt	0,50	0,59	0,63	0,75	0,83	0,83
Freie Säure (Gesamtsäure)	5,86	6,38	6,31	6,46	6,48	6,27
Flüchtige Säuren	5,85	6,36	6,18	6,45	6,28	6,16
Mineralbestandteile	0,088	0,078	0,082	0,094	0,098	0,102
Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)	1,00	0,86	0,92	0,84	1,12	1,12
Weinsteinsäure (halb gebunden)	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Glycerin	0,097	0,144	0,143	0,183	0,167	0,201
Glyceringehalt, berechnet auf 20 % Weingehalt	0,097	0,144	0,143	0,146	0,101	0,100
Glyceringehalt, berechnet auf 100 % Weingehalt	0,485	0,720	0,715	0,732	0,506	0,500

Was zunächst die Forderung anlangt, daß ein Weinessig stets Weinsteinsäure in nachweisbarer Menge enthalten müsse, so lehrt ein Blick auf die bezügliche Kolumne, daß wohl in allen zur Verwendung gelangten Weinen bezw. Weinessigmaischen, jedoch nur in einem kleineren Teil der untersuchten Weinessige Weinsteinsäure quantitativ bestimmbar war. Wo die Bezeichnung „Spuren" zu finden ist, da war zwar eine geringe Fällung von Weinstein entstanden, die sich indessen der Messung an der Alkalibürette entzog, sodaß man nur aus der „Korrektur" für die Löslichkeit des Weinsteins eine gewisse Menge Weinsteinsäure hätte errechnen können, was m. E. besser unterblieb.

Die vergleichenden Untersuchungen der Weinessigmaischen F IV, F V, F VI und der daraus entstandenen Weinessige lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß durch den Vorgang der Essiggärung die anfänglich vorhandene Weinsteinsäure mindestens zu einem erheblichen Teile zerstört wird. Bedenkt man aber ferner, daß in die Weinessigfabrik eine stattliche Zahl gerade solcher Weine eintreten, die schon wenig oder gar keine Weinsteinsäure enthalten, sei es, daß sie dieselbe infolge von Krankheit verloren hatten oder dieser Säure durch die zulässige Behandlung mit Kohlensaurem Kalk beraubt wurden, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß zu einer irgendwie bestimmten Forderung eines Weinsteinsäuregehaltes im Weinessig schon die allerersten Voraussetzungen fehlen. Dies gilt wenigstens solange, als wir zur Bestimmung der Weinsteinsäure nach dem Vorschlage der „Vereinbarungen" das Verfahren von Halenke und Möslinger in der für Wein amtlich vorgeschriebenen Form heranziehen. Ich kann Ihnen aber nicht verhehlen, daß ich in dieser Hinsicht schwerwiegende, auf Erfahrung beruhende Bedenken habe. In den zur Weinessigfabrikation dienenden Weinen ist, um nur eins anzuführen, sehr häufig ein starker Eisengehalt zu bemerken, noch häufiger in den fertigen Weinessigen. Gegen gelöste Ferriverbindungen aber ist die Chlorkaliumfällung

[Fortsetzung S. 128.]

Tabelle I. Analysen von Weinessigmaischen und den zugehörigen Weinessigen.

100 ccm enthalten g:	Weinessig		F IV		F V		F VI			F VI Kontroll-Analyse von No. 8 und 9	
			Weinessig-Maische	Weinessig [1]	Weinessig-Maische	Weinessig [1]	Weinessig-Maische	Weinessig I. Aufguß	Weinessig II. Aufguß [1]		
Weingehalt	No. 1 50 %	No. 2 75 %	No. 3 75 %	No. 4 66 %	No. 5 75 %	No. 6 66 %	No. 7 75 %	No. 8 75 %	No. 9 66 %	No. 10 75 %	No. 11 66 % [1]
Extrakt	1,45	1,76	2,23 (1,87)	1,55	1,91 (1,86)	1,46	1,86	1,62	1,41	1,62	1,41
Freie Säuren (Gesamtsäure)	12,97	13,10	1,06	13,03	0,98	12,96	0,99	9,21	12,99	9,21	12.99
Flüchtige Säuren	12,86	13,01	0,50	12,69	0,44	12,96	0,42	8,52	12,90	9,09	12,90
Mineralbestandteile	0,148	0,176	0,188	0,168	0,186	0,166	0,184	0,190	0,166	0,190	0,166
Alkohol: g in 100 ccm	—	—	7,99	—	6,66	—	7,87	—	—	—	—
Alkohol: Vol.-%	—	—	10,08	—	8,40	—	9,91	—	—	—	—
Zucker	—	—	0,46	—	0,15	—	0,14	—	—	—	—
Alkalität der Asche (ccm N.-Alkalilauge)	1,46	1,86	1,82	1,70	1,90	1,62	1,66	1,84	1,60	1,84	1,60
Weinsteinsäure: halb gebunden	0	0	0,092	0	0,074	0	0,137	Spuren	Spuren	0,075	0,054
Weinsteinsäure: frei	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Säurerest	0,11	0,09	0,38	0,43(?)	0,39	—	0,39	0,69 [2]	0,09 [2]	0,150 [2]	0,103 [3]
Extraktrest nach Abzug der freien Säuren	—	—	0,81	—	0,88	—	0,87	—	—	—	—
Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren	—	—	1,43	—	1,48	—	1,39	—	—	—	—
Chlor	—	—	normal	—	normal	—	normal	—	—	—	—
Glycerin	0,244	0,300	0,407	0,223	0,418	0,237	0,500	0,335	0,292	0,343	0,287
Phosphorsäure	0,015	0,016	0,020	0,011	0,016	0,015	0,015	0,0135	0,0128	0,0135	0,0128
Milchsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,149	0,092
Bernsteinsäure und Apfelsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,093	0,092
Auf 100 % Weingehalt berechnet: Glyceringehalt . . . g	—	—	0,543	0,338	0,557	0,359	0,666	0,447	0,442	0,457	0,435
Auf 100 % Weingehalt berechnet: Glycerinverlust . . . %	—	—	—	37,7	—	35,5	—	32,9	33,6	32,4	35,0

[1]) Durch Zusatz von 12 Liter Spiritusdenaturat zu 88 Liter Weinessig des ersten Aufgusses wird der Weingehalt des zweiten Aufgusses von 75 % auf 66 % herabgemindert.

[2]) Als Essigsäure berechnet.

[3]) Freie nichtflüchtige organische Säure als Weinsteinsäure berechnet.

[Fortsetzung von S. 126.]
des Weinsteins recht empfindlich, und diese Empfindlichkeit oder besser Unempfindlichkeit wächst mit der Menge der Essigsäure. Wie stark dieser Einfluß ist, ersieht man aus dem Vergleich der Analysen von Weinessig F VI mit der Kontrollanalyse F VI. Bei den Kontrollanalysen habe ich zunächst die Essigsäure durch Abdampfen auf etwa 5 ccm herunter, Hinzufügen von 25 ccm Wasser und abermaliges Eindampfen bis auf etwa 5 ccm weggeschafft, dann auf etwa 50 ccm gebracht und mit dieser Flüssigkeit die Fällung nach Halenke und Möslinger in sinngemäßer Abänderung der Menge der Fällungsmittel vorgenommen. Auch unter solchen Umständen war die Fällung erst nach 2- bis 3-tägigem Stehen eine einigermaßen vollständige, aber der Einfluß der Ferrisalze machte sich offenbar immer noch unliebsam geltend. Mit Versuchen, diesem Einfluß zu begegnen, bin ich noch beschäftigt.

Eine weitere Forderung, die zu Unbilligkeiten führt, richtet sich auf die Menge der Phosphorsäure im Weinessig. Unbedingt richtig ist zwar, daß Phosphorsäure in bestimmbarer Menge in einem jeden Weinessig vorhanden ist, aber auch hier sind schon die Gehalte im Rohmaterial derartig wechselnde, — von etwa 10 mg bis 60 mg und darüber in 100 ccm —, daß von einer bestimmten zahlenmäßigen Anforderung an den 20 % Wein enthaltenden Weinessig des Handels wohl wird abgesehen werden müssen.

Schließlich ist es das Glycerin, das neuerdings eine Grundlage zur Beurteilung des Weinessigs liefern sollte, ohne diese Wertschätzung in Wahrheit zu verdienen. Auch das Glycerin ist ein der Menge nach ungemein schwankender Bestandteil der Weine. Ich brauche bloß daran zu erinnern, daß je nach den Gärungsbedingungen die Menge des Glycerins im Wein 5—15 % und mehr des entstandenen Alkohols betragen kann, daß der Glyceringehalt solcher Weine, die bereits in der Hauptgärung Stich entwickeln, nach Neßler und Barth, noch niedriger werden kann als 5 % vom Alkohol, daß endlich der Alkohol und damit im großen und ganzen auch der Glyceringehalt der kleinen Weine je nach dem Jahrgange sehr stark wechselt, denn wir können in den Weinen derselben Lage in einem Jahrgange durchweg vielleicht nur etwa 4 g, in günstigen Jahrgängen aber bis 8 g Alkohol in 100 ccm und mehr begegnen. Unter diesen Umständen gerät man völlig ins Ungewisse darüber, welche Voraussetzungen hinsichtlich des Glyceringehaltes im Rohmateriale der Weinessigfabrikation für alle Fälle zutreffend sein möchten. Man kann nicht etwa das Argument anbringen, daß, wenn auch einzelne Weine abnorme Glycerinverhältnisse zeigen, dennoch der Durchschnitt bezw. die Mischung verschiedener Weine den Ausgleich herbeiführen würde. Es sind eben zumeist einseitig und in ziemlich gleichem Sinne krankhaft veränderte Weine, die in die Essigfabrik wandern. In solchen Weinen etwa 0,4 % Glycerin als Minimum anzunehmen, geht m. E. nicht an, aber irgend eine andere verlässige Zahl zu nennen, bin auch ich nicht in der Lage.

Zu dieser an und für sich schon so störenden Unsicherheit tritt noch eine Erscheinung, die zwar mit manchen in der Literatur verzeichneten Beobachtungen nicht zu vereinigen ist, die gleichwohl auf Grund der von mir gewonnenen Erfahrungen nicht bezweifelt werden kann, ich meine die Zerstörung eines Teiles des Glycerins bei der Essiggärung. In der Tabelle sind die beobachteten Verluste an Glycerin prozentual ausgedrückt worden, danach erscheinen zwischen 32 und 38 % des in der Maische festgestellten Glycerins im Weinessig nicht wieder. Das ist offenbar ein sehr beträchtlicher Verlust, der unsere allenfallsigen Ansprüche an die Menge des im Weinessig anzutreffenden Glycerins weiter und zwar erheblich herabdrückt.

Was die Ursachen dieser Glycerinverluste anlangt, so ist bisher volle Klarheit über dieselben noch nicht geschaffen. Ich selbst neige der Ansicht zu, daß einmal die Art des Fabrikationsverfahrens, ob Schnellessig- oder Orleansverfahren, von wesentlichem Einfluß ist, daß es vor allem aber auf die Art der essigbildenden Bakterien und auf die Gärungsbedingungen ankommt, und daß endlich auch die Beschaffenheit des in bestimmter Richtung durch Krankheit beeinflußten und veränderten Ausgangsmaterials eine Rolle spielt.

Außerdem darf ich aber den Hinweis darauf nicht unterlassen, daß die beobachteten Glycerinverluste sich möglicher- ja wahrscheinlicherweise aus zweierlei Faktoren zusammensetzen, aus Glycerinzerstörungen einerseits und aus rein analytischen Verlusten durch die im allgemeinen schon unbefriedigende, beim Essig noch erhöhte Schwierigkeiten bietende Methode der Glycerinbestimmung andererseits. In der beim Weine gewohnten Form führt diese Methode nicht recht zum Ziel, es war analog den Erfahrungen an gewissen Weinen vorauszusehen und hat sich durch meine Versuche bestätigt, daß mit der überaus starken Ätherfällung auch beträchtliche Mengen von Glycerin zu Verlust gehen können. Es bleibt deshalb nichts übrig, als einen anderen, leider auch nicht ganz einwandfreien Weg zu wählen, nämlich den der wiederholten Abdampfung mit Wasser behufs Beseitigung der Essigsäure, wie es bereits mehrfach vorgeschlagen wurde. Ich habe unter Wahrung der Gleichmäßigkeit stets nach dem ersten Herunterdampfen noch viermal unter Zusatz von je 5 ccm die Eindampfung wiederholt. Das erfordert natürlich ungemeine Aufmerksamkeit; auch muß die Abdampfung auf einem der engsten Ausschnitte des Wasserbades vorgenommen werden. Aber die Weiterverarbeitung macht dafür auch keinerlei Schwierigkeiten und man hat alsdann nicht mehr das Recht, die Glycerinbestimmung im Weinessig analytisch ganz zu verwerfen, wie es Allen und Moor tun.

Was aber auch die Ursachen der Glycerinverluste in Wirklichkeit sein mögen, soviel steht jedenfalls fest, daß sie eine ständige Erscheinung bilden, mit der wir für unsere Anforderungen an den Weinessig zu rechnen haben und ich bin schon nach meinen bisherigen Erfahrungen davon überzeugt, daß wir an einer bestimmten Minimalzahl nicht werden festhalten können. Alles, was wir sagen dürfen, wird sich wohl auf den Satz beschränken, daß der Weinessig u. a. auch Glycerin in wechselnder Menge enthält.

Schließlich möchte ich kurz noch auf einen Punkt hinweisen, der analytisches Interesse darbietet. Bei den meisten Weinessigen ist die freie, nichtflüchtige Säure des Rohmaterials auf ein Minimum zusammengeschrumpft, und dies ist verständlich, denn wenn schon die Weinsteinsäure der Oxydation bei der Essigbildung kaum widersteht, so können es die andern in Betracht kommenden Säuren, wie Apfelsäure und Milchsäure, noch viel weniger; über das Verhalten der Bernsteinsäure vermochte ich mir bislang eine Ansicht nicht zu bilden. Nur ist es nicht ganz leicht, über die Menge der restierenden fixen Säuren einigermaßen verläßlichen Aufschluß zu erlangen. Von einer Differenzbestimmung aus Gesamtsäure und flüchtiger Säure muß unbedingt abgesehen werden. Beweisend hierfür ist die sicherlich sehr fehlerhafte Zahl von 0,69, die bei F VI, Aufguß 1 auf diese Weise errechnet wurde. Ich habe es schließlich für vorteilhaft gefunden, aus 50 ccm des Weinessigs durch Abdampfen und zweimaliges Wiederholen desselben nach Zusatz von je 25 ccm Wasser zunächst die Hauptmenge der flüchtigen Säure zu entfernen, alsdann in der zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Weine dienenden Weise, also durch Abblasen mit Wasserdampf, den Rest der flüchtigen Säure vollständig zu verjagen und den Rückstand im Kolben zu titrieren. Es haben stets nur recht geringe Gehalte an nichtflüchtiger freier Säure festgestellt werden können, und gerade diese Tatsache spricht ebenfalls sehr beredt für die durchgreifenden Veränderungen, welche die Substanz des Weines bei ihrer Verwandlung in Weinessig erleidet.

Das Ergebnis meiner bisherigen analytischen Beobachtungen am Weinessig möchte ich kurz dahin zusammenfassen, daß man nicht berechtigt ist, bestimmte ziffernmäßige Mindestanforderungen für den Gehalt des Weinessigs an Weinsteinsäure, Phosphorsäure oder Glycerin aufzustellen, ja daß selbst das völlige Fehlen der Weinsteinsäure noch keinen schlüssigen Beweis dafür liefert, daß ein Weinessig nicht aus Wein hergestellt sei.

Dr. Lühnig schließt sich den Ausführungen der beiden Vorredner an und betont, daß die vorliegenden gedruckten „Aufklärenden Mitteilungen des Vereins deutscher Weinessigfabrikanten" in jeder Hinsicht beachtenswert seien, wenngleich sie Erklärungen für die beobachteten Schwankungen des Glyceringehaltes im Weinessig nicht gäben. Der wechselnde Glycerinverlust hänge, wie aus den Literaturangaben zu entnehmen sei, in erster Linie mit der Tätigkeit gewisser im Essigbildner vorhandenen Bakterienarten zusammen. Nach Bertrand und Sazarak greife das Sorboseferment — Bakterium xylinum oder die Essigmutter der Haushaltungen — das Glycerin sehr lebhaft unter Umwandlung in eine Fehling'sche Lösung direkt reduzierende Zuckerart (Dioxyaceton) an, während der gewöhnliche Essigpilz — Myroderma aceti Pasteur — ersteres kaum zu verändern vermag. Nach Henneberg vermögen die bei der Essiggärung häufiger auftretenden Pilze — Bakterium industrium und Bakterium oxydans — das Glycerin gleichfalls zu oxydieren. Auch Zeidler und Brown bemerkten, daß das Glycerin gewissen Essigbakterien als Nährstoff dient. Nach diesen Untersuchungen erkläre sich der wechselnde Glycerinverlust bei der Umgärung des Weines auf ganz natürliche Weise und es könne somit der Glyceringehalt eines Weinessigs überhaupt nicht als ausschlaggebendes Kriterium dafür herangezogen werden, ob in einer als Weinessig bezeichneten Flüssigkeit Weinbestandteile überhaupt oder in bestimmter Menge vorhanden seien. Weitere Versuche in Betrieben zur Klärung der Frage der Beurteilung von Weinessig behalte er sich vor.

Der vorgeschrittenen Zeit wegen konnte eine weitere Diskussion über diesen Gegenstand nicht mehr stattfinden.

Den Schluß der Tagesordnung bildet der Vortrag:

Beiträge zur chemischen Wasseruntersuchung.

Von

Dr. A. Bömer-Münster i. W.

M. H.! Ich möchte Ihnen heute einige Beispiele aus der Praxis vorführen, welche so recht die Bedeutung der in den letzten Jahren viel geschmähten chemischen Wasseruntersuchung dartun werden.

I. Zerstörungen von Beton durch saueres Grundwasser.

(Nach in Gemeinschaft mit A. Behre ausgeführten Untersuchungen.)

Die Stadt Osnabrück erbaute in den Jahren 1902 und 1903 zur Ableitung ihrer Abwässer in die Hase einen Hauptsammelkanal, der bereits ein Jahr nach seiner Fertigstellung bei einer Begehung im Frühjahr 1904 in Kämpferhöhe streckenweise braune beschädigte Stellen zeigte, deren Ursachen durch eine Aufdeckung der betreffenden Stellen nachgeforscht wurde.

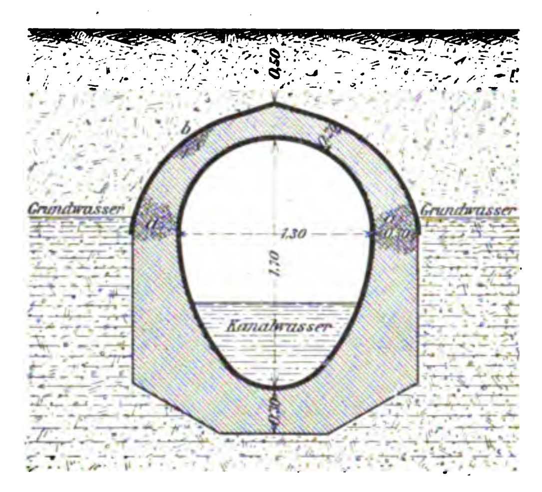


Fig. 6.

Auf Veranlassung des Magistrates der Stadt Osnabrück habe ich am 27. Mai und 11. Juni 1904 in Gemeinschaft mit dem Assistenten der hiesigen Versuchsstation Herrn Dr. A. Behre eine Besichtigung des beschädigten Kanales vorgenommen und dabei die erforderlichen Proben von Boden, Grundwasser und Beton entnommen.

1. Die Herstellung des Kanals.

Der Kanal, dessen Abmessungen aus der nebenstehenden Zeichnung (Fig. 6) ersichtlich sind, war aus Stampfbeton hergestellt worden. Der verwendete Zement hatte bei den seitens des städtischen Bauamtes angestellten fortlaufenden Prüfungen während des Baues in der Mischung 1 : 3 mit Normalsand folgende Zugfestigkeiten gezeigt:

	Zugfestigkeit pro qcm		
	geringste	größte	mittlere
nach 7 Tagen . .	14,18 kg	24,00 kg	20,24 kg
„ 28 „ . .	20,00 „	28,80 „	24,19 „

Ferner ergab eine Prüfung des Zementes seitens der Kgl. Mechanisch-technischen Versuchsanstalt Charlottenburg bei Versuchen mit je 10 Probekörpern der Mischung 1 : 3 mit Normalsand folgende Werte für die Zug- und Druckfestigkeit:

	Zugfestigkeit: kg pro qcm			Druckfestigkeit: kg pro qcm		
	geringste	größte	mittlere	geringste	größte	mittlere
nach 7 Tagen	19,7	23,0	20,8	129	213	206,3
„ 28 „	26,3	30,5	28,1	270	298	286,1

Das Verhältnis zwischen Zug- und Druckfestigkeit berechnet sich hiernach zu 1 : 9,9 nach 7 Tagen und zu 1 : 10,2 nach 28 Tagen.

Da langsambindender Portland-Zement bei der Probe mit 3 Gewichtsteilen Normalsand auf 1 Gewichtsteil Zement nach 28 Tagen eine Mindest-Zugfestigkeit von 16 kg und eine Mindest-Druckfestigkeit von 160 kg pro qcm haben soll, entsprach der verwendete Zement bei der Prüfung vollkommen den Normen. Der zur Herstellung des Betons verwendete Sand und Kies stammte vom Piesberg bei Osnabrück.

Hier wird das Sandsteinkonglomerat der Kohlenformation (Kohlensandstein) mit Mauerbrechern zerkleinert und mittels Separation und Wäsche — ähnlich wie bei der Kohlenwäsche — sortiert und gewaschen. Der kleinste Abfall von etwa bis $1^1/_2$ mm Korngröße und das darauf folgende Material von 3—5 mm Korngröße zu gleichen Teilen vermischt bildeten den beim Bau des Kanals verwendeten Sand. Ferner wurde als Kies verwendet der ebenfalls auf dem Piesberge gewonnene Kleinschotter, der sog. Splitterkies. Sand und Splitterkies des Piesberges eignen sich wegen ihrer rauhen Oberfläche sehr gut zur Herstellung von Beton. Von diesen Materialien waren beim Bau des Sammelkanales folgende Mischungen verwendet worden:

a) bis zum Kämpfer 1 Tl. Zement + 4 Tle. Sand + 7 Tle. Splitterkies
b) über dem „ 1 „ „ + 3 „ „ + 6 „ „

Diese Verhältnisse sind nach Ansicht der technischen Sachverständigen bei Verwendung von gutem Zement für Kanäle von der hier vorliegenden Art ausreichend fett d. h. zementreich. Der Kanal erhielt ferner einen 1—$1^1/_2$ cm starken Verputz, der im Inneren des Kanales aus einer Mischung von 1 Tl. Zement und 1 Tl. Sand und an der Außenseite aus einer solchen von 1 Tl. Zement und 2 Tln. Sand hergestellt worden war.

Nach dem Gutachten der technischen Sachverständigen waren die verwendeten Materialien und die Ausführung der Arbeiten bei dem Sammelkanale für gewöhnliche Verhältnisse durchaus normale.

2. Die beobachteten Beschädigungen des Kanales.

Bei der Besichtigung des Inneren des Kanales hatten sich, wie schon oben erwähnt wurde, zuerst in Kämpferhöhe Risse mit brauner Umgrenzung gezeigt, welche allmählich zu einer Zerbröckelung des umgebenden Materiales und vor allem zu einer Ablösung des inneren Verputzes führten. Bei der äußeren Offendeckung des Kanales an den beschädigten Stellen zeigte der Kanal namentlich in Kämpferhöhe zunächst äußerlich eine grünschwarze Färbung des Betons, welche allmählich in eine rotbraune Färbung überging. Der Beton selbst war mürbe geworden und zeigte im frischen Zustande eine mehr oder minder grüne, allmählich in Rotbraun übergehende Färbung, und dazwischen namentlich in Spalten und Rissen rein weiße anscheinend neugebildete Krystallisationen. Es zeigte sich, daß die Kanalwand von 30 cm Stärke stellenweise vollständig in dieser Weise zerstört bezw. verändert war. Wenngleich die hauptsächlichsten Schäden vorwiegend in Kämpferhöhe (Fig. 6), welche gleichzeitig auch mehr oder minder die Stelle des wechselnden Grundwasserstandes war, auftraten, waren stellenweise auch Teile der Kanaloberfläche (Fig. 7) in derselben Weise, wenn auch nicht gleich stark, beschädigt.

Bei der Ortsbesichtigung fiel sogleich auf, daß die Beschädigungen sich nur dort fanden, wo der Kanal in Moorschichten lag oder mit Moor bedeckt war. Der Sammelkanal liegt nämlich in seinem oberen Teile (vergl. die Skizze Fig. 7) in einer Wiese im Überschwemmungsgebiete des in unmittelbarer Nähe vorbeifließenden Hase-Flusses, und es ist daher anzunehmen, daß sich die Moorschichten infolge Überschwemmungen durch die Hase oder in einem nur zeitweise wasserführenden Seitenbette der Hase gebildet haben. Dort, wo der Sammelkanal (Fig. 7 PIII) in reinem Sandboden liegt, zeigten sich weder außen noch innen Beschädigungen.

9*

Da der Wasserstand im Inneren des Kanales durchweg viel niedriger war, als die Beschädigungsstellen lagen, und außerdem die Beschädigungen offenbar von außen nach innen fortschritten, so war es ausgeschlossen, daß sie von dem Kanalwasser selbst herrührten; sie konnten vielmehr nur von außen erfolgt sein und es lag daher die Vermutung, daß das Grundwasser, in dem der Kanal lag, die Ursache der Beschädigungen war, um so näher, als diese ja gerade in der Höhe des Grundwasserwechsels am stärksten waren.

3. Die Ursachen der Beschädigungen.

Es ist eine in den Kreisen der Agrikulturchemiker, welche sich mit der Untersuchung und Kultivierung der Moore beschäftigen, bekannte Erscheinung, daß bei

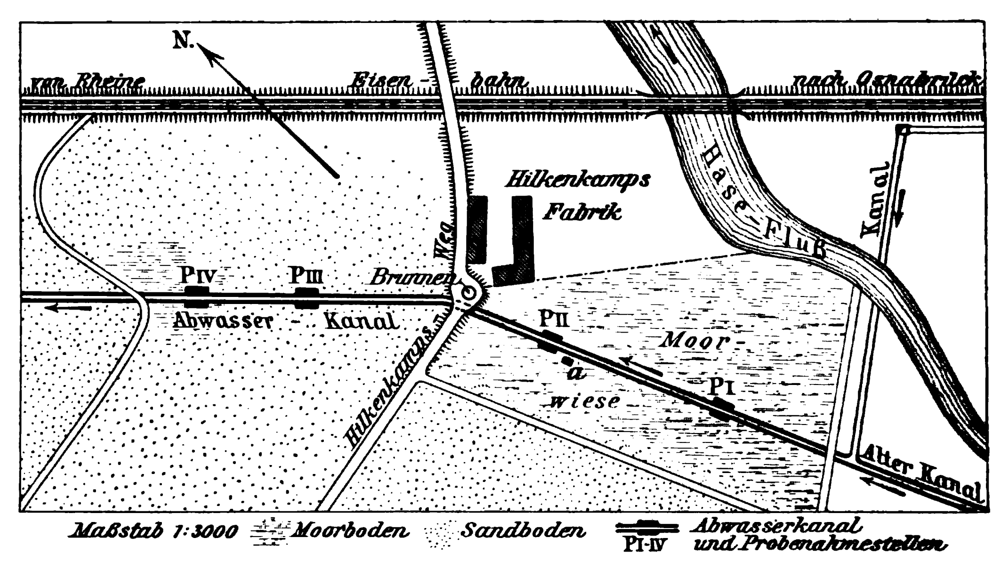


Fig. 7.

manchen Mooren durch die Ausbreitung der bei dem Ausheben der Entwässerungsgräben gewonnenen Moorerde über die Moordämme eine vollständige Vernichtung der vorhandenen Vegetation hervorgerufen wird und daß auf derartigen Stellen auf Jahre hinaus ein normaler Pflanzenwuchs nicht hochkommen kann.

Man hat durch genaue Untersuchungen über die Ursachen derartiger Vegetationsbeschädigungen gefunden, daß die betreffenden Böden eine mehr oder minder sauere Reaktion zeigen und daß diese von freier Schwefelsäure herrührt, die sich aus dem in manchen Mooren vorkommenden Schwefelkiese gebildet hat. Es lag daher die Vermutung nahe, daß auch die hier beobachteten Kanalbeschädigungen auf ähnlich gebildete freie Schwefelsäure zurückzuführen war.

Die Untersuchung der entnommenen Proben von Wasser, Boden und Beton, die an den in der Skizze (Fig. 7) bezeichneten, teils beschädigten (PI, II u. IV) teils unbeschädigten Stellen (PIII) des Kanals entnommen wurden, lieferte folgende Ergebnisse:

A. Wasser-Untersuchungen.

No.	Art des Wassers, Stelle der Entnahme und ihre Lage zum Kanal	Zustand der zunächst gelegenen Kanalwand	Reaktion (gegen Lackmus)	1 Liter enthielt Milligramme: Trocken-rückstand	Eisenoxydul (FeO)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Schwefelsäure (SO_3)	Salpetersäure (N_2O_5)	Chlor (Cl)	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff
1	Grundwasser P I, nördlich[1])	beschädigt	sauer	1033,0	130,0	255,0	23,4	457,8	20,1	71,0	9,1
2	Desgl. P II, nördlich, nahe am Kanal	"	stark sauer	2195,0	580,0	285,0	32,4	1045,7	20,1	42,6	52,6
3	Desgl. P II, nördlich, 5 m vom Kanal	"	schwach sauer	295,0	30,0	115,0	12,6	67,0	Spur	10,7	7,2
4	Desgl. P II, südlich, nahe am Kanal	"	neutral	550,0	0	220,0	18,0	109,9	—	35,5	3,8
5	Desgl. P II, südlich, 5 m vom Kanal	"	"	497,0	0	210,0	27,0	53,2	—	3,6	6,4
6	Desgl. P III, südlich[1]) . .	intakt	"	330,0	0	260,0	3,6	17,2	—	3,6	11,8
7	Desgl. P IV, südlich[1]) . .	beschädigt	"	770,0	0	295,0	19,8	192,3	—	56,8	10,7
8	Brunnenwasser, aus Hilkenkamps Brunnen	—	"	750,0	0	215,0	36,0	109,9	—	28,4	3,4

[1]) Unmittelbar neben dem Kanal entnommene Proben.

B. Boden-Untersuchungen.

No.	Punkt und Stelle der Probenentnahme	Zustand der zunächst gelegenen Kanalwand	Reaktion des wässerigen Bodenauszuges: gegen Lackmus	Reaktion des wässerigen Bodenauszuges: gegen Phenolphtalein (= % SO_3)	Die Boden-Trockensubstanz enthält: wasserlösliche Bestandteile: Kalk (CaO) %	Eisenoxydul (FeO) %	Schwefelsäure (SO_3) %	Schwefelkies[1]) %
1	P I, über dem Kanal	beschädigt	sauer	0,67	0,42	0,34	1,43	0,24
2	P I, nördlich vom Kanal	"	neutral[2])	0,03	0,13	0	0,10	9,84[2])
3	P I, in der Wiese 5 m neben dem Kanal, nördlich . .	"	"	Spur	0,05	0,03	0,03	0
4	P I, in der Wiese 5 m neben dem Kanal, südlich . .	"	"	"	0,06	0,04	0,04	0
5	P II, über dem Kanal	"	sauer	5,45	0,54	2,52	7,22	1,28
6	P II, vegetationslose Stelle 2 m nördlich des Kanals	"	"	2,27	0,30	0,50	2,96	0,54
7	P II, Boden unmittelbar neben dem Kanal, südlich . .	"	neutral	0,04	0,31	0	0,56	0
8	P II, Boden unmittelbar neben dem Kanal, nördlich . .	"	"	0,01	0,04	0	0,07	Spur
9	P II, Wiese 6 m südlich des Kanals .	"	"	0,01	0,04	0	0,03	0,07
10	P IIa, Boden mit weißen Ausblühungen .	—	stark sauer	20,20	0,43	7,11	21,13	17,13
11	P III, unmittelbar südlich des Kanals . .	intakt	neutral	0,02	0,01	0	0,01	0
12	P IV, über dem Kanal	beschädigt	schwach sauer	0,08	0,21	0	0,37	Spur

[1]) Die Bestimmung des Schwefelkieses geschah in der Weise, daß 2 g Boden mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wurden, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure-Reaktion mehr zeigte, dann wurde der Rückstand mit Salpeter-Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert; darauf die verdünnte Lösung filtriert und im Filtrate die Schwefelsäure bestimmt. Die so gefundene Menge oxydierbaren Schwefels wurde auf Schwefelkies (FeS_2) umgerechnet.

[2]) Der wässerige Auszug dieses große Mengen von Schwefelkies enthaltenden Bodens reagierte im frischen Zustande — weil er aus den tieferen Schichten entnommen war — neutral; aber schon nach etwa 8-wöchigem Aufbewahren in der geschlossenen Flasche reagierte er deutlich sauer und enthielt er auch beträchtliche Mengen von Schwefelsaurem Eisenoxydul.

C. Beton-Untersuchungen.

No.	Stelle der Probenentnahme an der Kanalwand	Beschaffenheit des Betons	In der Trockensubstanz: Kalk (CaO) %	In der Trockensubstanz: Schwefelsäure (SO_3) %	In der Trockensubstanz: Eisenoxyd (Fe_2O_3) %	Im Heißwasserauszuge: Reaktion gegen Lackmus	Im Heißwasserauszuge: Kalk (CaO) %	Im Heißwasserauszuge: Schwefelsäure (SO_3) %	Im Heißwasserauszuge: Die Schwefelsäure bindet Kalk %	Im Heißwasserauszuge: Überschuß an Kalk [2]) %
1	PI südliche Seite über den Spundbohlen	beschädigt; dunkelbraun mit viel weißen Krystallen	8,32	4,92	4,62	alkalisch	0,90	0,82	0,57	0,33
2	PI südliche Seite vom Kämpfer	beschädigt; dunkelbraun mit viel weißen Krystallen	1,91	3,94	4,50	sauer	0,96	1,70	1,19	(—0,23 [1]))
3	PI nördliche Seite . .	desgl., aber etwas heller rotbraun	7,60	10,52	1,81	neutral	2,68	3,70	2,63	0,05
4	PII südliche Seite . .	stark beschädigt; Aussehen wie bei 1 und 2	16,42	13,92	4,25	alkalisch	2,79	2,93	2,05	0,74
5	PII nördliche Seite . .	stark beschädigt; Aussehen wie bei 1 und 2	11,66	13,74	11,08	„	2,41	3,30	2,31	0,10
6	PIII nördliche Seite .	normal	7,76	0,39	1,67	„	0,78	0,09	0,06	0,72
7	PIII Rücken	„	13,45	0,47	1,63	„	1,30	0,06	0,04	1,26
8	PIV, nördliche Seite, hinter den Spundbohlen	beshädigt; grünschwarz mit viel weißen Krystallen	7,01	1,40	1,04	„	0,67	0,47	0,33	0,34
9	Splitterkies vom Piesberge	—	0	0	0,67	neutral	0	0	—	—

Aus diesen Untersuchungen geht folgendes hervor:

Die Grundwässer aus der unmittelbaren Nähe des Kanales enthalten, soweit sie sauere Reaktion zeigen, mehr oder minder beträchtliche Mengen von Schwefelsäurem Eisenoxydul; denn es beträgt ihr Gehalt an Eisenoxydul 30,0—580,0 mg und der an Schwefelsäure 67,0—1045,7 mg im Liter, während die neutral reagierenden Grundwässer überhaupt kein Eisenoxydul und nur 17,2—192,3 mg Schwefelsäure im Liter enthalten. Das gleiche ist der Fall bei den wässerigen Auszügen der Bodenproben, denn die deutlich sauer reagierenden Bodenauszüge enthalten 0,34—7,11 % wasserlösliches Eisenoxydul und 1,43—21,13 % wasserlösliche Schwefelsäure, während die gegen Lackmus neutrale oder nur eine Spur sauere Auszüge liefernden Böden nur 0—0,04 % wasserlösliches Eisenoxydul und nur 0,01—0,56 % wasserlösliche Schwefelsäure enthalten.

Ferner enthalten die Böden, welche deutlich sauere wässerige Auszüge liefern, mehr oder minder beträchtliche Mengen, nämlich 0,24—17,13 % Schwefelkies, während die Böden, welche gegen Lackmus neutrale oder nur eine Spur sauere Auszüge geben, mit Ausnahme von No. 2, nur einen Gehalt von 0—0,07 % Schwefelkies zeigten. Das abweichende Verhalten des Bodens No. 2, der trotz hohen Gehalts an Schwefelkies (9,84 %) im frischen Zustande keinen saueren Bodenauszug lieferte, wird unten seine Aufklärung finden.

---

[1]) Der Heißwasserauszug war sauer; es fehlten darin noch 0,23 % Kalk zur Bindung der Schwefelsäure.

[2]) Diese Berechnung ist natürlich nicht ganz einwandfrei, da ja auch noch geringe Mengen anderer Basen und Säuren in dem Auszuge vorhanden sind, als Kalk und Schwefelsäure; sie genügte aber im vorliegenden Falle, um zu zeigen, wie sehr die wässerigen Auszüge der beschädigten Proben von denen der unbeschädigten Proben abwichen.

Es besteht also nach den Ergebnissen der Wasser- und Bodenuntersuchungen ein offenbarer Zusammenhang zwischen der saueren Reaktion und dem Gehalte an Schwefelsauerem Eisenoxydul einerseits und dem Gehalte an Schwefelkies andererseits. Wie schon oben hervorgehoben wurde, sind Bildungen von freier. Schwefelsäure bei Moorkulturen schon häufiger beobachtet worden und daher prüft der Agrikulturchemiker bei Anlage von Neukulturen den zur Bedeckung der Moordämme dienenden Grabenauswurf auf seine Reaktion und seinen Gehalt an Schwefeleisen. Aber nicht alle Moore enthalten in ihren Schichten derartige Bildungen; vielmehr müssen, damit diese zustande kommen können, folgende vier Bedingungen erfüllt sein:

a) Die betreffenden Bodenschichten müssen stets im Grundwasser liegen;
b) es müssen hinreichende Mengen organischer Stoffe vorhanden sein;
c) das Grundwasser muß hinreichende Mengen von Schwefelsauerem Kalk oder sonstigen Sulfaten bezw. überhaupt Schwefelverbindungen enthalten;
d) das Grundwasser oder der Boden muß eisenhaltig sein.

Die beiden ersten Bedingungen sind bei allen Moorbildungen gegeben; wenn sich trotzdem aber nur bei einem Teile der Moore Schwefelkies bildet, so liegt dies daran, daß nicht überall die beiden letzten Bedingungen gegeben sind. Im vorliegenden Falle waren sie aber vorhanden, denn den hohen Eisengehalt des Bodens erkennt man schon an seiner rotbraunen Farbe und daß das Grundwasser in dem vorliegenden Gelände sulfatreich ist, geht am besten aus der Zusammensetzung des Hilkenkamps'schen Brunnenwassers hervor (No. 8 der Tabelle S. 133), welches 109,9 mg Schwefelim Liter enthielt.

Die Bildung von Schwefelkies in den Mooren stellt sich nach den vorstehenden Ausführungen als ein Reduktionsvorgang dar, begünstigt vor allem durch den Abschluß der Luft infolge ständiger Lage der betreffenden Erdschichten im Grundwasser. Kommt nun aber eine Moorschicht mit so gebildetem Schwefelkies, sei es durch Entwässerung der betreffenden Bodenschichten oder gar durch Heraufbringen derselben an die Oberfläche, mit der Luft und zeitweilig mit Wasser in Berührung, so sind dadurch nicht nur die Bedingungen für eine weitere Bildung von Schwefelkies aufaufgehoben, sondern es tritt nun unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes und des nur zeitweise — durch Regen usw. — hinzutretenden Wassers eine Oxydation des Schwefelkieses unter Bildung von Schwefelsauerem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure, etwa nach folgender Gleichung verlaufend, ein:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Die Eigenschaft, sich in dieser Weise zu zersetzen, zeigt nicht nur der in Mooren gebildete Schwefelkies, sondern mehr oder minder jeder Schwefelkies; nur geht in den meisten Fällen diese Umsetzung bei weitem nicht so schnell vor sich, wie bei den ersteren Schwefelkiesen [1]). Man beobachtet sie bekanntlich auch bei vielen Steinkohlenbergwerken. Hier geht die Oxydation des unter ähnlichen Bedingungen wie im Moore in der Steinkohle und den diese umgebenden Schichten gebildeten Schwefelkieses sowohl in den aufgeschlossenen und dadurch mit Luft angefüllten Stollen, als

[1]) Das Schwefeleisen FeS_2 kommt in der Natur in zwei Formen vor, als regulärer Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit) und als rhombischer Markasit (Wasserkies, Strahlkies). Man hat angenommen, daß alle leicht verwitternden Kiese Markasit seien, und daher auch die Bildungen in den Mooren als Markasit bezeichnet. Es gibt aber auch unzweifelhafte Pyrite, die ebenso leicht verwittern. Wir haben nicht festgestellt, welche der beiden Arten vorliegt und bezeichnen daher die Verbindung mit dem gebräuchlichen Namen Schwefelkies.

auch besonders in dem zutage geförderten tauben Gestein der Zechenhalden vor sich. Infolgedessen enthalten nicht nur viel Steinkohlengrubenwässer, sondern bekanntlich auch die Sickerwässer von den Zechenhalden häufig Schwefelsaueres Eisenoxydul und freie Schwefelsäure.

Um zu zeigen, wie schnell die Oxydation des in unserem Falle vorhandenen Schwefelkieses vor sich geht, haben wir eine Probe des stark sauer reagierenden und noch 17,13% Schwefelkies enthaltenden Moorbodens von Punkt IIa durch Auswaschen mit destilliertem Wasser von der bereits gebildeten Schwefelsäure sowie dem Schwefelsaueren Eisenoxydul befreit und die so erhaltene säurefreie Masse 4 Wochen lang in einer offenen flachen Glasschale abwechselnd mit Wasser befeuchtet und dann wieder an der Luft trocknen lassen. Beim Trocknen zeigten sich alsbald genau dieselben weißlichen Ausblühungen von Schwefelsauerem Eisenoxydul, wie sie auch bei Punkt IIa an der trockenen natürlichen Bodenschicht sich fanden. Nach Verlauf von 4 Wochen enthielt der wässerige Auszug des so behandelten Bodens 3,942% Schwefelsäure und 2,800% Eisenoxydul. Es hatte somit in den 4 Wochen eine sehr energische Oxydation stattgefunden und zwar unter Bildung derselben Verbindungen, wie sie in dem vorliegenden Falle auch in der Natur beobachtet wurden. Kommt dagegen der in den Mooren gebildete Schwefelkies nicht mit der Luft in Berührung, so kann er sich lange unverändert im Boden erhalten. Dieses bestätigt auch die entnommene Bodenprobe No. 2, die — weil sie aus den untersten Schichten stammte, die auch durch den Kanal nicht trocken gelegt waren, — im frischen Zustande nicht sauer reagierte, obwohl sie 9,84% Schwefelkies enthielt, nach 8-wöchigem Aufbewahren in der geschlossenen Probenflasche aber deutlich sauer reagierte und Schwefelsaueres Eisenoxydul enthielt.

Aus den bereits oben S. 134 aufgeführten Ergebnissen der Beton-Untersuchungen geht zunächst hervor, daß die Betonmasse an den Stellen, wo sie beschädigt war, mehr oder minder große Mengen von Schwefelsäure (1,40—13,92%) enthielt und daß auch im allgemeinen dem höheren Schwefelsäuregehalte ein höherer Eisengehalt (bis zu 11,08% Eisenoxyd) entsprach; dagegen enthielten die unbeschädigten Betonproben No. 6 und 7 von Punkt III nur 0,39 bezw. 0,47% Schwefelsäure und 1,67 bezw. 1,63% Eisenoxyd entsprechende Eisenmengen. Noch deutlicher tritt die Einwirkung des saueren Grundwassers auf den Beton hervor, wenn man, wie dies in der Tabelle auf S. 134 geschehen ist, bei den Betonproben die in kochendem Wasser löslichen Mengen Kalk und Schwefelsäure bestimmt und ihr Verhältnis zueinander betrachtet. Die wässerigen Auskochungen von normalem Zement und Beton reagieren infolge ihres hohen Ätzkalkgehaltes stark alkalisch und enthalten nur geringe Mengen Schwefelsäure. Diese Eigenschaften zeigten auch die beiden Betonproben No. 6 und 7, deren wässerige Auszüge 0,78 bezw. 1,30% Kalk und nur 0,09 bezw. 0,06% Schwefelsäure enthielten, so daß sich gegenüber der Schwefelsäure ein Überschuß an Kalk von 0,72 bezw. 1,26% ergab.

Die beschädigten Betonproben dagegen enthielten in der wässerigen Auskochung 0,67—2,79% Kalk und 0,47—3,70% Schwefelsäure, so daß sich der Überschuß an Kalk bei sechs Proben nur auf 0,05[1])—0,74% belief und eine Probe (Nr. 2) sogar sauer reagierte.

Die beschädigten Betonproben zeigten ferner, wie schon oben S. 131 hervorgehoben wurde, mehr oder minder starke, im frischen Zustande grünschwarze, später durch Oxydation rotbraune Verfärbungen; ihr Eisengehalt entsprach bis 4,62% Eisenoxyd, während in den beiden unbeschädigten Betonproben nur 1,67 bezw. 1,63%

---

[1]) Der wässerige Auszug dieser Probe reagierte nicht mehr alkalisch, sondern neutral.

Eisenoxyd vorhanden waren. Es ist einleuchtend, daß diese Anreicherung von Eisenoxydul- bezw. -oxydhydrat in den Betonproben durch die Umsetzung des Schwefelsaueren Eisenoxyduls des saueren Grundwassers mit dem freien Kalke des Betons hervorgerufen ist, wobei sich gleichzeitig Calciumsulfat gebildet hat, das sich dann als Gips bezw. als Doppelverbindung von Calciumsulfat und Calciumaluminat in wasserhaltigen, feinen Nadeln abscheidet und zerstörend auf den Beton wirkt. Da die oben angeführten Bedingungen für die Oxydation — abwechselnder Luft- und Wasserzutritt — in der Zone des wechselnden Grundwasserstandes am günstigsten sind, so erklärt sich hierdurch die an dem Kanale beobachtete Erscheinung, daß die Zerstörungen gerade in der Höhe des wechselnden Grundwasserstandes am stärksten waren.

Nach diesen Befunden konnte es keinen Augenblick zweifelhaft sein, daß die Zerstörung des Betons der Kanalwände verursacht worden ist durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure und des Schwefelsaueren Eisenoxyduls, welche sich durch Oxydation des in dem den Kanal umgebenden Moorboden vorhandenen Schwefelkieses gebildet haben.

Da jedoch trotz dieser für jeden Sachverständigen klaren Sachlage von einigen Seiten in Osnabrück die Ansicht vertreten wurde, daß die Beschädigungen des Kanales nicht auf die natürlichen Bodenverhältnisse, sondern auf Verwendung schlechter Materialien, schlechte Bauausführung u. dergl. zurückzuführen seien, so wurde beschlossen, aus den besten Zementen und Kiesen eine Versuchsstrecke neben dem Kanale auszuführen und dazu verschieden zementreiche Mischungen zu verwenden. Der Versuchskanal, der an dem Punkt IIa, woselbst der Boden viel Schwefelkies enthielt, gebaut wurde, ist nunmehr nach einjährigem Liegen offen gelegt. Selbstverständlich sind auch hier dieselben Beschädigungen bei allen Zementen und allen Mischungen eingetreten, wennschon sich natürlich die fetteren, d. h. zementreicheren Mischungen, wie vorauszusehen war, als etwas widerstandsfähiger erwiesen haben, als die magereren und daher poröseren Betonproben.

Die beschriebenen Beschädigungen an dem Abwassersammelkanale zu Osnabrück, der im ganzen eine Länge von 2287 m hat, haben nach nunmehr zweijähriger Fertigstellung des Kanales einen derartigen Umfang angenommen, daß etwa 600 m des Kanales erneuert bezw. ausgebessert werden müssen.

Da die Bildung der saueren Oxydationsprodukte des Schwefelkieses so lange anhalten wird, wie noch solcher in den Bodenschichten vorhanden ist, so kann natürlich eine Wiederherstellung des Kanals in Beton vorläufig nicht in Aussicht genommen werden. Es müssen vielmehr entweder die schwefelkieshaltigen Erdschichten, die vielfach nur nesterweise auftreten, entfernt werden, oder es müssen die saueren Grundwässer durch Umgebung des Kanales mit Asphalt oder Lehm oder einer anderen undurchlässigen Schicht von dem Beton ferngehalten werden, — wobei auch eine Ableitung des Grundwassers durch eine zu beiden Seiten des Kanals außerhalb der Abdichtungsschicht laufende Drainage vorteilhaft sein kann, — oder endlich der Kanal muß an den betreffenden Stellen aus einem Materiale hergestellt werden, das, wie z. B. Ziegelsteinemauerwerk in Asphalt, von dem saueren Grundwasser nicht oder nicht wesentlich angegriffen wird. Am besten wäre es natürlich gewesen, den Kanal, wenn möglich überhaupt nicht in derartige schwefelkieshaltige Erdschichten zu legen, allein bisher hat man beim Kanalbau überhaupt wohl noch nicht auf derartige mögliche Schädigungen hingewiesen und daher eine vorherige chemische Untersuchung des Erdreiches in der Regel wohl nicht vorgenommen.

Da viele von Ihnen, m. H., ihre Arbeitskraft in städtische Dienste gestellt haben, so glaubte ich, daß die Beschreibung dieser Kanalbeschädigungen hier von besonderem Interesse sein würde. Sie können vielleicht durch einen sachverständigen Rat bei ähnlichen Verhältnissen mancher Stadtverwaltung viel Verdruß und Kosten ersparen.

II. Über einen aus Chlornatrium bestehenden Kesselstein.

Seit etwa 1½ Jahren leitet die in der Abteufung begriffene Kohlenzeche Maximilian in Mark bei Hamm i. W. große Mengen ihrer Grubenwässer in den Geithebach und mit diesem in den Ahse-Fluß, der unterhalb der Stadt Hamm in die Lippe fließt. Dieses Grubenwasser ist außerordentlich reich an Chloriden insbesondere Chlornatrium, wie die nachfolgenden Analysen von zu verschiedener Zeit von mir selbst entnommenen Proben zeigen:

1 l enthält g:	Grubenwasser von Maximilian[1], entnommen am			
	10. II. 04	16. VII. 04	21. VII. 04	16. XII. 04
Trockenrückstand	47,7800	83,9300	88,2000	74,3000
Kalk (CaO)	1,5850	2,5250	2,5650	1,7000
Magnesia (MgO)	0,1728	0,3960	0,4662	0,4100
Kali (K_2O)	0,7260	0,6600	0,4950	—
Natron (Na_2O)	—	37,3113	40,6669	—
Schwefelsäure (SO_3)	0,7761	1,2277	1,3118	1,0182
Kohlensäure (CO_2)	0,6666	—	—	—
Chlor (Cl)	26,4457	46,7180	49,3273	38,3400
Dem Chlor entspricht Chlornatrium (NaCl)	43,6410	76,9913	81,2858	63,1800

Durch die Einleitung dieser in den beiden Proben vom 16. und 21. Juli 1904 rund 8%-igen Salzsole stieg der Salzgehalt des Ahse-Wassers infolge der Trockenheit im vergangenen Sommer ganz außerordentlich. Die oberhalb und unterhalb des Einflusses der Abwässer entnommenen Wasserproben des Ahse-Flusses hatten folgenden Gehalt:

1 l enthält g:	Ahse-Wasser vor und nach Aufnahme des Grubenwassers							
	10. II. 1904		21. VII. 1904		15. VIII. 1904		16. XII. 1904	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Trockenrückstand	0,4950	0,5720	1,0250	8,5400	—	12,8700	0,5930	3,8460
Kalk (CaO)	0,0850	0,1650	0,2000	0,3950	—	0,5100	0,1675	0,2650
Magnesia (MgO)	0,0144	0,0119	0,0252	0,0540	—	0,0828	0,0090	0,0252
Schwefelsäure (SO_3)	0,0409	0,0446	0,0412	0,1236	—	0,1850	0,0395	0,0927
Chlor (Cl)	0,0639	0,1420	0,4970	4,5015	—	7,0379	0,1345	1,8700
Dem Chlor entspricht Chlornatrium (NaCl)	0,1053	0,2340	0,8190	7,7805	—	11,5985	0,2228	3,0830

[1]) Außer den angegebenen Bestandteilen enthielt das Abwasser u. a. noch stets geringe Mengen von vorwiegend aus Eisenoxydhydrat bestehenden Schwebestoffen; z. B. enthielt die Probe vom 16. VII. 04: 92,5 mg Gesamt-Schwebestoffe mit 57,5 mg Eisenoxyd.

Da das Ahse-Wasser von verschiedenen industriellen Werken der Stadt Hamm zur Kesselspeisung und zu anderen technischen Zwecken (Stärkefabrikation etc.) verwendet wurde und diesen Werken die Veränderung des Ahse-Wassers im Laufe des Sommers nicht bekannt geworden war, wurden sie zum Teil erst durch das Undichtwerden der Hähne und anderer Messingteile der Kesselarmatur auf die Veränderung des Kesselspeisewassers aufmerksam.

Bei einem dieser Werke zeigte sich bei der Öffnung des Kessels ein weißer salzartiger Kesselstein von stellenweise 5 cm Stärke, der folgende Zusammensetzung hatte:

Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Schwefelsäure (SO_3)	Chlornatrium (NaCl)
0,060 %	0,058 %	Spuren	99,882 %

Hiernach bestand dieser eigenartige Kesselstein aus fast reinem Chlornatrium. Nach diesem Befunde wurde die Verwendung des Ahse-Wassers zur Kesselspeisung polizeilich verboten.

Wie schwer sich ein derartig salzreiches Wasser in Sammelbrunnen unter Umständen mischt, geht aus folgender Beobachtung hervor:

Ein anderes industrielles Werk besaß in 30 m Entfernung vom Ahse-Flusse einen Sammelbrunnen, in den das Flußwasser nach dem Durchsickern einer Kiesschicht von etwa 1,5 m Stärke unten eintrat. Das im Laufe des Sommers immer salzreicher werdende Flußwasser verblieb infolge seines höheren spezifischen Gewichtes am Boden des Brunnens und wurde durch die in einiger Entfernung vom Boden ansetzenden Pumpenrohre in die Fabrik abgesaugt, während das zu oberst stehende Wasser des Sammelbrunnens mehr oder weniger in seiner Lage verblieb. Als bei der Untersuchung des Brunnenwassers, welches naturgemäß nahe der Oberfläche entnommen wurde, und des Wassers, welches die Fabrikpumpe lieferte, erhebliche Unterschiede gefunden wurden, wurde der Ursache dieser Erscheinung nachgeforscht und es ergab sich bei näherer Untersuchung eine große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der oberen und unteren Wasserschichten des Sammelbrunnens. Die Analyse ergab nämlich für das Brunnenwasser folgende Werte:

1 l enthielt g	Trockenrückstand	Chlor	entspr. Chlornatrium
Obere Wasserschicht	2,0890 g	0,7455 g	1,2286 g
Untere „	8,5550 „	4,5085 „	7,4300 „

Man wird demnach in ähnlichen Fällen bei der Wasseruntersuchung auf die mögliche große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der verschiedenen Schichten eines Brunnens achten müssen.

III. Über ein saueres Brunnenwasser.

Eine große öffentliche Anstalt in Westfalen legte im Frühjahr 1901, um von der städtischen Wasserleitung unabhängiger zu werden, einen eigenen Röhrenbrunnen an, aus dem das Wasser mittels einer Dampfpumpe in die Anstalt gepumpt werden konnte.

Der obere Durchmesser des aus Ziegelsteinen gemauerten Brunnenkessels betrug 3 m, seine Tiefe ebenfalls 3 m; das Bohrloch war 0,25 m stark; die aus grobem Diluvialkies bestehende wasserführende Schicht lag 9,80 m tief und der Wasserspiegel stellte sich auf 2,70 m unter Terrain.

Der Brunnen lag in einer alten Sandgrube; seine Entfernung von der Anstalt

betrug 180 m und die von den sonstigen zunächst gelegenen Gebäuden, einer Brauerei und einer Kaffeewirtschaft, je etwa 350 m.

Nachdem der Brunnen fertig gestellt war, ließ man das Wasser am 5. Juni 1901 untersuchen. Wir fanden für dieses Wasser die folgende unter I angeführte Zusammensetzung pro 1 Liter:

	I 5. Juni 1901	II 30. Juli 1901	III 31. Januar 1902
Aussehen	hell u. klar	hell u. klar	Vereinzelte Eisenoxyd-Flocken, sonst klar
Reaktion (gegen Rosolsäure)	sauer	sauer	sauer
Trockenrückstand	270,0 mg	308,0 mg	271,2 mg
Eisenoxydul (FeO), gelöst	—	3,2 „	0
Kalk (CaO)	60,0 „	68,5 „	71,6 „
Magnesia (MgO)	7,2 „	—	12,0 „
Kali (K_2O)	7,2 „	—	5,6 „
Natron (Na_2O)	18,3 „	—	30,8 „
Schwefelsäure (SO_3)	65,2 „	49,8 „	53,2 „
Salpetersäure (N_2O_5)	58,1 „	79,9 „	58,1 „
Kohlensäure (CO_2)	0	0	Spuren
Chlor (Cl)	26,6 „	28,4 „	32,0 „
Freie Säure (als N_2O_5 berechnet)	10,8 „	—	—
Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	5,0 „	2,0 „	2,2 „
Ammoniak (NH_3)	0	0	0
Salpetrige Säure (N_2O_3)	0	0	0
Bakterienkeime in 1 ccm	100	—	1410

Auf Grund dieses Befundes bei dem Wasser vom 5. Juni 1901 wurde vor seiner Verwendung zu Trink- und häuslichen Gebrauchszwecken gewarnt, weil bei dem hohen Säuregehalt die Gefahr der Bleilösung vorlag. Um uns zu überzeugen, daß der abnorme Befund den tatsächlichen Verhältnissen entsprach, entnahm ich am 30. Juni 1901 nochmals selbst eine Probe des Wassers; ihre Untersuchung ergab die unter II in der obigen Tabelle angeführten Werte, die im wesentlichen mit dem ersten Befunde übereinstimmten. Wir mußten daher unser Urteil über das Wasser aufrecht erhalten.

Da der zuständigen Verwaltung unser Befund nicht paßte, ließ man das Wasser noch an zwei anderen Stellen untersuchen und als diese sich beide für die Verwendbarkeit des Wassers aussprachen, verfügte man, daß es in der Anstalt verwendet werden solle.

Nachdem das Wasser infolgedessen einige Monate — vorerst zum Glück nur zum Waschen und für Badezwecke — verwendet worden war, bemerkte man eine auffallende, immer stärker werdende Rötung des Badewassers, die, wie man sich bei der Untersuchung überzeugte, aus dem Warmwasserbehälter — die Fernleitung bestand aus geteerten Eisenrohren — herrührte und zunächst auf schlechte Beschaffenheit der verwendeten Mennige zurückgeführt wurde.

Daraufhin erhielten wir am 31. Januar 1902 wiederum eine Probe des Wassers sowie des in dem Warmwasserbehälter angesetzten Rostes und des darin abgesetzten Schlammes. Die Untersuchung des Wassers gab die unter III angegebenen Werte, aus denen hervorgeht, daß sich die Zusammensetzung des Wassers nicht wesentlich geändert hatte. Die Rost- und Schlammanalyse ergab folgende Bestandteile für die Trockensubstanz:

	Eisenoxyd	Glühverlust	Kalk	Blei
Rost	80,53 %	6,61 %	0	0
Schlamm . . .	80,45 „	10,18 „	—	—

Da der Rost weder Blei noch ätherlösliche Bestandteile enthielt, war die Gegenwart von Mennige in demselben ausgeschlossen und es konnte keinem Zweifel unterliegen, daß die starke Korrosion des Warmwasserbehälters auf die Wirkung des verwendeten saueren Brunnenwassers zurückzuführen war. Nunmehr weigerte sich die Anstaltsleitung, das Wasser weiter zu benutzen und nun erst wurde die Schließung des Brunnens seitens der zuständigen Verwaltung verfügt. Hätte man das Wasser bei der Bohrung und vor der Ausmauerung chemisch untersuchen lassen, so wären viel Kosten und Weitläufigkeiten erspart geblieben.

Soweit die praktische Seite dieses Falles. Uns interessiert aber hierbei noch die Frage, wodurch die starke zerstörende Wirkung des Wassers bedingt ist und wie wir uns seine abnorme Zusammensetzung entstanden denken können.

Da in den Proben I und II Kohlensäure überhaupt nicht und in der Probe III nur in Spuren vorhanden war und auch die Menge der organischen Stoffe nur eine geringe war, so enthielt das Wasser offenbar freie Mineralsäuren und hierauf beruhte jedenfalls seine stark korrodierende Wirkung auf das Eisen.

Berechnet man z. B. die Analysenergebnisse bei dem Wasser I in der üblichen Weise auf Salze, so ergeben sich folgende Werte für ein Liter:

Calciumsulfat ($CaSO_4$)	86,4 mg	Kaliumchlorid (KCl)	11,5 mg
Calciumnitrat ($Ca(NO_3)_2$)	71,4 „	Natriumchlorid (NaCl)	34,6 „
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$)	21,6 „	Salpetersäure, freie (N_2O_5)	11,1 „

Wie ersichtlich ist, stimmt der berechnete Gehalt an freier Säure mit dem durch Titration mit Rosolsäure gefundenen (entsprechend 10,8 mg N_2O_5) gut überein.

Das Wasser enthält verhältnismäßig viel Schwefelsäure und Salpetersäure; daß diese Säuren von dem Zuflusse irgendwelcher industrieller Abwässer herrühren könnten, war bei der Lage des Brunnens ausgeschlossen. Es kann daher nur angenommen werden, daß in dem an Basen sehr armen Boden der Sandgrube eine allmähliche Konzentration des auf einer undurchlässigen Schicht sich sammelnden Regenwassers stattgefunden hat, das ja in der Nähe der Städte vielfach aus dem Rauche herrührende freie Schwefelsäure und zeitweise (z. B. nach Gewittern) auch freie Salpetersäure enthält. Würde nur ein hoher Gehalt an Schwefelsäure vorhanden sein, so hätte man vielleicht an ihre Bildung durch Oxydation von Schwefelkies denken können, da aber auch auffallend viel Salpetersäure vorhanden war und diese im vorliegenden Falle — in einer vegetationsarmen Sandgrube — wohl nicht durch Nitrifikation aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen im Boden gebildet sein dürfte, so erschien diese Annahme nicht berechtigt.

Erwähnt sei hier schließlich noch, daß das Wasser eines Röhrenbrunnens der etwa 350 m entfernt gelegenen Brauerei zwar ebenfalls reich an Nitraten und Sulfaten, aber dabei auch sehr reich an Kalk war; es reagierte neutral und enthielt im Liter:

Trockenrückstand	562,0 mg	Schwefelsäure (SO_3)	79,7 mg
Kalk (CaO)	195,5 „	Salpetersäure (N_2O_5)	108,3 „
Zur Oxydation erforderl. Sauerstoff	2,4 „	Chlor (Cl)	56,8 „

Dieses Wasser verdankt seinen hohen Kalkgehalt offenbar den in jener Gegend unter dem Diluvialkiese lagernden Mergeln der Kreideformation.

IV. Über alkalische Brunnenwässer.

Seit Jahren begegnen uns bei den chemischen Wasseruntersuchungen von Zeit zu Zeit Brunnenwässer, die sich durch einen auffallend hohen Gehalt an Natriumbikarbonat und dadurch bedingte alkalische Reaktion auszeichnen. Es sind dies ausnahmslos Wässer aus Röhrenbrunnen, die ihr Wasser den Schichten der Kreideformation entnehmen. Neben dem Natriumbikarbonat enthalten sie durchweg noch beträchtliche Mengen Chlornatrium.

Einige Beispiele von in den letzten Jahren untersuchten derartigen Wässern mögen das Gesagte erläutern:

No.	Herkunft der Wässer [1]) und Zeit der Untersuchung	Aussehen des Wassers	Ammoniak [3])	1 Liter Wasser enthält Milligramme:									
				Trockenrückstand	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)	Natron (Na_2O)	Schwefelsäure (SO_3)	Salpetersäure (N_2O_5)	Chlor (Cl)	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Die Alkalität entspricht Natriumkarbonat (Na_2CO_3)
1	Heepen (1900) . . .	hell und klar	Spur	936,0	23,5	6,3	Spur	435,1	23,0	11,5	244,9	1,8	481,9
2	Senden (1900) . . .	schwach weißl. trüb.	„	596,0	97,5	—	—	—	6,8	5,8	85,2	4,1	382,9
3	Warendorf (1900) 23. V. 00 .	hell gelblich trübe	„	1326,0	77,5	—	—	—	48,0	8,0	424,9	5,4	—
4	Warendorf (1900) 27. VII. 00 [2])	stark weißlich trübe	„	1784,8	36,0	8,3	Spur	787,6	46,3	—	671,0	4,6	657,2
5	Eickelborn (1901) . .	desgl.	deutlich	2488,0	44,0	—	49,6	1026,1	187,4	20,2	798,8	9,8	773,3
6	Amelsbüren (1903) .	hell und klar	Spur	1016,0	43,5	—	—	—	22,8	8,6	177,5	3,0	450,2
7	Bünde (1903) . . .	desgl.	„	766,8	35,0	13,1	9,1	243,3	37,7	Spur	127,8	1,4	524,7

[1]) Die Tiefe der Röhrbrunnen betrug bei

No.	1	2	3 u. 4	5
Tiefe . .	12 1/2	23	89	52 m.

[2]) Selbst entnommene Probe aus demselben Brunnen wie das Wasser No. 3.

[3]) Salpetrige Säure war in keinem der Wässer vorhanden.

Derartige Wässer sind natürlich zum Trinken und Kochen nicht verwendbar; namentlich nehmen die damit gekochten Speisen einen unangenehm laugenartigen Geschmack an. Auch zur Kesselspeisung sind sie wegen ihres hohen Gehaltes an Natriumbikarbonat und Chlornatrium durchaus ungeeignet; dagegen sind sie natürlich zum Waschen vorzüglich.

Übrigens hat auch vor einigen Jahren W. W. Fisher[1]) über das Vorkommen ganz ähnlich zusammengesetzter Wässer aus der englischen Kreideformation berichtet und auch eine Erklärung für ihre Entstehung gegeben. Er nimmt an, daß eine über den Kalksteinen lagernde undurchlässige Tonschicht jene vor der Auslaugung bewahrt habe, daß das an den Rändern der Tonschicht eindringende Wasser unter Druck einen weiten Weg in dem Kalkstein zurückzulegen habe und diesen dabei auslauge. Fisher fand in einem derartigen Kalksteine aus dem Untergrunde von London 0,28 % Natriumsulfat, 0,20 % Natriumchlorid und 0,03 % Natriumkarbonat. Ob diese Erklärung allgemein zutreffend ist, dürfte doch wohl noch recht zweifelhaft sein; es scheint vielmehr bei den in Westfalen vorkommenden Wässern dieser Art der hohe Kochsalzgehalt darauf hinzudeuten, daß sie in einem gewissen Zusammenhange stehen

[1]) Analyst 1901, 26, 202; diese Zeitschrift 1902, 5, 125.

mit den in der westfälischen Kreideformation (z. B. bei Salzkotten, Sassendorf, Westernkotten, Werne) vorkommenden Salzsolen bezw. mit den in der unter der Kreideformation lagernden Kohlenformation vorhandenen kochsalzhaltigen Wässern, die uns in den Grubenwässern der Kohlenzechen als überaus kochsalzreich hinreichend bekannt sind.

Der nachfolgende Vortrag konnte der vorgeschrittenen Zeit wegen leider nicht mehr gehalten werden:

Zur Bestimmung des Fuselölgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten.

Von

Ernst Beckmann.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

Vor einiger Zeit habe ich eine Methode zur chemischen Bestimmung des Fuselöls mitgeteilt[1]), welche sich auf folgende Beobachtungen stützt:

Amylalkohol läßt sich mit Salpetriger Säure außerordentlich leicht schon in der Kälte verestern, das Nitrit ist gegen Natriumbikarbonatlösung beständig und läßt sich durch Schütteln damit leicht von überschüssiger Salpetriger Säure befreien. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt aber das Nitrit sofort und gibt bei Zusatz von Eis und Wasser eine Flüssigkeit, in welcher der Gehalt an Salpetriger Säure durch Überführen in Stickoxyd, Titrieren mit Kaliumpermanganat oder eine andere der bekannten Methoden ermittelt werden kann. Liegen alkoholische Lösungen des Fuselöls bezw. Amylalkohols vor, so muß der Bestimmung ein Ausschütteln desselben mit Tetrachlorkohlenstoff vorausgehen. In der Praxis hat sich das Verfahren zum Teil bewährt, zum Teil zu Schwierigkeiten geführt; infolgedessen ist es auf meine Veranlassung noch einmal von Herrn Dr. G. Lüken kritisch durchgeprüft worden[2]). Zugleich wurde eine Vereinfachung des Verfahrens angestrebt und auch erreicht.

Die von anderer Seite gemachten Erfahrungen beziehen sich im wesentlichen auf zwei Punkte. Zunächst gelang es nicht ohne weiteres, nach der gegebenen Vorschrift mit Kaliumpermanganat die Salpetrige Säure sicher zu titrieren, sodann wurde das Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff als zu zeitraubend gefunden.

1. Bestimmung von Amylnitrit und von Amylalkohol (bezw. homologen Alkoholen) in Tetrachlorkohlenstofflösung unter Anwendung von Kaliumpermanganat.

Bei der Bestimmung von Salpetriger Säure mit Kaliumpermanganat ist zu berücksichtigen, daß das Ende der Reaktion nicht scharf hervortritt, weil die Oxydation nicht momentan erfolgt. Es empfiehlt sich deshalb, wie bei der Wasseranalyse nach Kubel-Tiemann, das Permanganat im Überschuß zuzusetzen und mit Ferro-

---

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 709 und 1901, 4, 1059.

[2]) Dissertation Leipzig 1904.

ammoniumsulfat zurückzutitrieren. Da der anwesende Amylalkohol gegen einen Überschuß von Kaliumpermanganat sich nicht ganz indifferent verhält, muß man beim Titrieren möglichst gleiche Bedingungen herstellen und bei unbekannten Amylalkoholmengen erst eine Annäherungstitrierung ausführen.

Handelt es sich um sehr kleine Mengen Amylalkohol, welche zu entsprechend stark verdünnten Lösungen führen, so kann der Überschuß an Permanganat etwa 100% betragen, während bei 0,05 g Amylalkohol und darüber nur 20% Überschuß zu verwenden sind. Nach dem Zusatz von Permanganat läßt man zweckmäßig 5 Minuten vorübergehen, ehe zurücktitriert wird.

Die Konzentration der benutzten Lösungen wird nach folgendem bemessen:

1 Mol. Kaliumpermanganat entspricht 5 Mol. Fe = 279,5 oder $^5/_2$ Mol. NO_2H bezw. $^5/_2$ Mol. Amylalkohol = $^5/_2$ Mol. $C_5H_{11}OH$ = 220,25.

Verwendung findet eine Permanganatlösung, welche ungefähr auf eine Eisenlösung mit 0,002795 g Eisen im Kubikzentimeter eingestellt ist; 1 ccm der letzteren ist 0,0022025 g Amylalkohol äquivalent.

A. Versuche mit Amylnitrit.

Zur schrittweisen Prüfung der Methode wurde zunächst fertiges Amylnitrit in Tetrachlorkohlenstofflösung analysiert. Zur Zersetzung des Esters durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure wurde die letztere auf zerstoßenes Eis gegossen.

Die Versuche unter Anwendung von 20% überschüssigem Permanganat lieferten folgende Ergebnisse:

Amylnitrit.

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,0573	0,0578	100,9
0,1348	0,1402	101,3
0,1583	0,1554	98,2
0,1583	0,1601	101,1
0,1583	0,1592	100,6
0,1583	0,1570	99,2
0,2293	0,2315	101,0
0,2768	0,2793	100,9
0,3166	0,3067	96,9

Unter Anwendung von 100% überschüssigem Permanganat gab eine weitere Reihe von 11 Versuchen mit geringeren Mengen von Amylnitrit 100,1% der gegebenen Menge.

B. Versuche mit Amylalkohol.

Zu der Auflösung abgewogener Mengen Amylalkohol in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden etwa 3 g gepulvertes Natriumnitrit und doppelt so viel gepulvertes Kaliumbisulfat hinzugefügt. Zunächst erfolgt durch Wasserausscheidung eine Trübung, welche durch das vorhandene Salz wieder weggenommen wird. Die klare Lösung wurde dann durch etwas Watte in einen Scheidetrichter filtriert, der 50—75 ccm gesättigte Natriumbikarbonatlösung enthielt. Durch kräftiges Schütteln wird die Salpetrige Säure unter Kohlensäure-Entwickelung gebunden. Dabei hält man den Scheidetrichter mit der Hauptöffnung nach unten und entläßt die Kohlensäure durch zeit-

weiliges Öffnen des Trichterhahnes. Die nun abgelassene Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit etwas entwässertem Natriumsulfat getrocknet und unter Nachwaschen mit etwas Tetrachlorkohlenstoff durch Watte in eine Stöpselflasche filtriert. Nach kräftigem Schütteln mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde der Gesamtinhalt langsam auf etwa 150 g zerstoßenes Eis gegossen und mit Eiswasser nachgespült. Während des Titrierens hatte die Flüssigkeit eine Temperatur von 15—20°

Die Ergebnisse waren folgende:

Amylalkohol.

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,1053	0,1123	106,6
0,1053	0,1093	103,8
0,1053	0,1093	103,8
0,1053	0,1093	103,8
0,1526	0,1571	102,9
0,1526	0,1482	97,1
0,1526	0,1599	104,8
		Mittel 103,3

C. Versuche mit homologen Alkoholen.

Bei dem Versuche, nach dieser Vorschrift homologe Alkohole zu bestimmen, ergab sich die Brauchbarkeit der Methode für Butylalkohol und Propylalkohol. Äthylalkohol und Methylalkohol aber lieferten zu geringe Werte.

Die Ergebnisse waren folgende:

a) Gärungsbutylalkohol.

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,0506	0,0521	103,0
0,0101	0,0105	104,0
0,1011	0,1037	102,6
0,1011	0,1035	102,4
		Mittel 103,0

b) Propylalkohol.

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,0091	0,0090	98,9
0,0303	0,0287	93,8
0,0612	0,0584	95,4
0,0913	0,0867	95,0
0,1226	0,1129	92,1
0,1226	0,1127	91,9
		Mittel 94,5

c) Äthylalkohol.

Aus 5 Bestimmungen: Mittel . . . . . . 80,1 %

d) Methylalkohol.

Aus 2 Bestimmungen: Mittel . . . . . . 59,5 %

Aus den mitgeteilten Ergebnissen läßt sich ersehen, daß eine Bestimmung der höheren Alkohole, wenn sie in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff vorliegen, mit Permanganat in befriedigender Weise durchgeführt werden kann. Es unterliegt keinem Zweifel, daß zur Bestimmung der Salpetrigen Säure in der schwefelsauren Flüssigkeit wie früher die Stickoxydmethode und, wenn es sich um ganz kleine Mengen handelt, auch das Azofarbstoff- und das Jodstärke-Verfahren Verwendung finden können.

2. Trennung des Amylalkohols von Äthylalkohol.

Schwieriger wird die Aufgabe, wenn es sich darum handelt, den Amylalkohol bezw. das Fuselöl neben einer größeren Menge Äthylalkohol exakt zu bestimmen. Eine völlige Beseitigung des Äthylalkohols ist zurzeit nicht möglich. Man ist hier auf das auch von Röse u. a. verwendete Ausschüttelungsverfahren angewiesen. Der Ersatz des gewöhnlich verwendeten Chloroforms durch Tetrachlorkohlenstoff ist nur dadurch bedingt, daß ein gegen Salpetrige Säure indifferentes Lösungsmittel genommen werden muß.

Nach den früher von mir gegebenen Vorschriften werden die zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeiten mit Chlorcalcium versetzt und mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, worauf dann die Tetrachlorkohlenstofflösung zur Entfernung des mitübergegangenen Äthylalkohols wieder mit Wasser oder Chlorcalciumlösung geschüttelt wird.

Neue Versuche haben nun festgestellt, daß für die Dauer der einzelnen Ausschüttelungen eine viel kürzere Zeit hinreicht, als bisher angenommen wurde. Statt 10—15 Minuten genügt es 15, 10 oder noch weniger Sekunden zu schütteln, um das Gleichgewicht eines gelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln herzustellen.

Zu den orientierenden Versuchen diente statt des Amylalkohols zunächst das leichter bestimmbare Phenol. Von diesem wurden kleine Mengen in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach verschiedener Dauer des Schüttelns mit 50 ccm Wasser die darin übergegangenen Mengen bestimmt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Ausschütteln einer Tetrachlorkohlenstofflösung von Phenol mit Wasser.

Gegeben	Gefunden		Dauer des
g	g	%	Schüttelns
0,1795	0,1281	71,4	15 Minuten
0,1795	0,1287	71,7	5 „
0,1795	0,1256	70,0	5 „
0,1795	0,1281	71,4	1 „
0,1886	0,1329	70,5	10 Sekunden
0,1886	0,1316	69,8	10 „
0,1886	0,1304	69,1	10 „

Umgekehrt wurden kleine Mengen Phenol in 50 ccm Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff verschieden lange geschüttelt, und die im Wasser verbliebene Menge bestimmt.

Gegeben	Gefunden		Dauer des
g	g	%	Schüttelns
0,1690	0,1237	73,2	15 Minuten
0,1690	0,1262	74,6	10 Sekunden
0,1690	0,1256	74,3	10 „

Aus den Versuchen ergibt sich, daß praktisch etwa 10 Sekunden für eine Ausschüttelung genügen.

Weitere Versuche haben ergeben, daß zur möglichst vollständigen Trennung von Amyl- und Äthylalkohol es sich nach wie vor empfiehlt, zu der mit Tetrachlorkohlenstoff auszuschüttelnden Flüssigkeit Chlorcalcium zuzusetzen. Bei Einhaltung der in der folgenden Vorschrift niedergelegten Bedingungen gelingt, wie die Ergebnisse zeigen, die Trennung in einem ziemlich vollkommenen Maße. Die Fehler betragen etwa ± 5 %.

3. Bestimmungen des Amylalkohols in alkoholischen Flüssigkeiten nach möglichst vollständiger Trennung.

(Methode I.)

Die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit, welche nicht mehr als 40 % Alkohol enthalten darf, wird mit 25 g Calciumchlorid versetzt. Unter Umschütteln und Kühlen erfolgt leicht Lösung.

Zunächst wird durch viermaliges Schütteln mit je 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff der Amylalkohol der alkoholischen Flüssigkeit entzogen. Durch viermaliges Schütteln mit je 50 ccm Calciumchloridlösung entfernt man den mitaufgenommenen Äthylalkohol aus dem Tetrachlorkohlenstoff, wobei durch Nachschütteln der beiden ersten 50 ccm Calciumchloridlösung mit je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff größeren Verlusten an Amylalkohol vorgebeugt wird.

Verestert wird mit Hülfe von Natriumnitrit und Bisulfat. Die Titration der im Ester vorhandenen Säure geschieht, wie oben angegeben, unter Anwendung eines 20 %-igen Überschusses von Kaliumpermanganatlösung.

Nach dieser Vorschrift wurden u. a. folgende Analysen ausgeführt:

Amylalkohol in äthylalkoholischer Lösung.

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,0677	0,0668	98,7
0,0739	0,0779	105,4
0,0739	0,0730	98,8
0,0784	0,0831	106,0
0,0880	0,0866	98,4
0,0880	0,0870	99,0
0,0915	0,0916	100,1
0,0923	0,0941	102,0
0,1234	0,1172	95,0
0,1234	0,1190	96,4
0,1234	0,1179	95,5
0,2067	0,1964	95,0
0,2221	0,2152	96,9
0,2221	0,2164	97,4
0,2221	0,2147	96,7
0,3136	0,2961	94,4
0,3433	0,2357	94,9
0,3788	0,3539	93.7
	Mittel	98,0

Kognak-Analysen.

Bei dem Versuche, die angegebene Vorschrift auf Kognak-Analysen anzuwenden, stellte sich der Übelstand heraus, daß eine Lösung von Calciumchlorid in Kognak mit Tetrachlorkohlenstoff eine fast untrennbare Emulsion gibt. Deshalb wurde der Kognak (50 ccm) zum größten Teile abdestilliert, und durch den Rest noch so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat 100 ccm betrug. Mit dem Destillat ließ sich dann die Untersuchung glatt durchführen.

Folgende Sorten kamen zur Prüfung:

No.	Bezeichnung	Amylalkohol gefunden in g, auf 100 ccm berechnet	Prozentische Abweichung vom Mittel
1	Kognak Hennesy 1896	0,1410	+6,4
		0,1599	—6,4
2	Kalifornischer Walden-Kognak 1898	0,2122	—
3	Cognac fine Champagne	0,0563	—8
		0,0660	+8
4	Kognak Otard Dupuy & Co.	0,0533	—8,4
		0,0631	+8,4
5	Deutscher Kognak, mit Weinsprit verschnitten	0,0518	—9,4
		0,0497	+9,4
6	Rum	0,0859	—
7	Arrak	0,0612	—0,5
		0,0592	+2,8
		0,0622	—2,1

Wenn auch den Resultaten nur eine Sicherheit von ± 10% zukommt, so sind sie doch vielleicht zu einer Beurteilung verschiedener Kognak-Sorten brauchbar. Der große Unterschied zwischen No. 1 und 2 einerseits und den übrigen anderseits tritt besonders deutlich hervor.

Abkürzung der Methode.

Wenn auch die vorhergehende Untersuchung zu einer genügend genauen und sicheren Methode zur Bestimmung des Amylalkoholgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten führte, so war damit doch noch nicht die für die Praxis wünschenswerte Einfachheit erreicht. Die vollständige Trennung des Amylalkohols vom Äthylalkohol läßt sich nur durch eine größere Anzahl von Ausschüttelungen erreichen.

Eine Abkürzung erscheint möglich, wenn man auf eine völlige Trennung der Alkohole voneinander im voraus verzichtet. Der Praxis ist genügt, wenn Resultate mit stets derselben prozentualen Abweichung erhalten werden, aus denen die wirklichen Werte vermittelst eines Korrektionsfaktors bequem abzuleiten sind.

Zu dem Zwecke habe ich in Gemeinschaft mit meinem Privatassistenten Herrn Dr. C. Fischer versucht, mit einer geringeren Anzahl von Ausschüttelungen und an Stelle von Chlorcalciumlösung mit reinem Wasser auszukommen. 40%-ige Alkohol-

lösungen, wie sie vorher angewendet wurden, ergaben aber hier trotz gleicher Bedingungen keine genügend übereinstimmenden Resultate. Deshalb wurde die Konzentration der angewandten Alkohollösungen schrittweise herabgesetzt.

Die folgende Übersicht zeigt, wie allmählich die zulässige maximale Alkoholkonzentration und die nötige Anzahl der Ausschüttelungen gefunden wurden. Die Bestimmung des Amylalkohols selbst fand in ganz analoger Weise statt, wie bereits auf Seite 144 geschildert ist. Eine genaue, dem vorliegenden Zweck entsprechende Beschreibung ist der weiter unten gegebenen Vorschrift mit eingefügt worden.

Versuchsreihe A.

10 ccm einer Auflösung von Amylalkohol in etwa **40**%-igem Alkohol + 40 ccm 30%-igem Alkohol wurden zweimal mit je 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff, und letzterer wieder zweimal mit je 25 ccm Wasser ausgeschüttelt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,0458	0,0346	75,5
0,0509	0,0412	80,9
0,0915	0,0551	60,2
0,1017	0,0720	70,8
		Mittel 71,9

Versuchsreihe B.

50 ccm einer Auflösung von Amylalkohol in **30**%-igem Alkohol wurden dreimal mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und letzterer zweimal mit 20 ccm Wasser gewaschen.

Die Ergebnisse waren folgende:

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,1015	0,0688	67,8
0,1015	0,0653	65,5
0,1015	0,0810	79,8
0,1015	0,0736	72,5
0,0609	0,0425	69,8
0,1421	0,0963	67,8
0,1421	0,0923	65,0
0,0609	0,0448	73,6
0,1015	0,0743	73,2
0,2030	0,1501	73,9
		Mittel 70,9

Versuchsreihe C.

50 ccm einer Auflösung von Amylalkohol in **20**%-igem Alkohol wurden auf dieselbe Weise behandelt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,1000	0,0810	81,0
0,1000	0,0792	79,2
0,1000	0,0765	76,5
0,1000	0,8030	80,3
0,2000	0,1710	85,6
0,0600	0,0520	86,7
0,0600	0,0540	90,0
0,2000	0,1668	84,4
0,0600	0,0522	87,0
		Mittel 83,1

Versuchsreihe D.

50 ccm einer Auflösung von Amylalkohol in **15**%-igem Alkohol wurden auf dieselbe Weise behandelt.

Die Ergebnisse waren folgende:

Gegeben	Gefunden	
g	g	% der gegebenen Menge
0,1000	0,0833	83,3
0,1000	0,0810	81,0
0,1000	0,0833	83,3
0,1000	0,0812	81,2
0,0600	0,0455	75,8
0,0600	0,0529	88,1
0,1800	0,1508	83,8
0,1690	0,1458	86,3
		Mittel 82,9

Während die Resultate der Reihen A und B nur schlecht untereinander übereinstimmen, ist bei Reihe C die Übereinstimmung eine befriedigende. Das sich hier ergebende Mittel 83,1% wird fast genau bei der Reihe D wiedergefunden, die gleichfalls gut übereinstimmende Werte aufweist. Aus alledem ergibt sich nun folgende Vorschrift:

4. Abgekürzte Vorschrift zur Bestimmung von Amylalkohol in alkoholischen Flüssigkeiten.

(Methode II.)

Die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, bis der Gehalt an Alkohol nicht mehr als 20 Volumprozent beträgt. Von dieser Flüssigkeit werden 50 ccm in einen Scheidetrichter von ungefähr 250 ccm Inhalt dreimal nacheinander mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff einige Sekunden kräftig durchgeschüttelt. Die einzelnen Portionen des Tetrachlorkohlenstoffs werden in einem zweiten, gleichgroßen Scheidetrichter vereinigt und zweimal mit je 20 ccm Wasser ebenfalls kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeiten brauchen nicht besonders genau abgemessen werden.

Die gewaschene Tetrachlorkohlenstofflösung bringt man in eine starkwandige Stöpselflasche von etwa 100 ccm Inhalt, fügt 2 g Kaliumbisulfat und 1 g Natriumnitrit hinzu, schüttelt durch und läßt einige Minuten stehen. Zur Entfernung der Alkalisalze wird wieder in einen Scheidetrichter abgegossen, und der Rückstand zwei-

mal mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die überschüssige Salpetrige Säure wird beseitigt durch kurzes Schütteln mit etwa 20 ccm gesättigter, klarer Natriumbikarbonatlösung. Die Tetrachlorkohlenstofflösung läßt man nun in etwa 75 ccm konzentrierte Schwefelsäure ausfließen, die in einem anderen Scheidetrichter bereit gehalten sind. Nach kräftigem Durchschütteln gießt man das Ganze langsam unter Umschwenken auf etwa 150 g zerstoßenes Eis. Das letztere wird verflüssigt und man erhält eine Lösung von ungefähr Zimmertemperatur.

Die Titration mit Kaliumpermanganat erfolgt nun genau in der schon auf Seite 143 beschriebenen Weise, indem Permanganat in einem Überschuß von 20% (vorher zu ermitteln!) zugesetzt und mit Ferroammoniumsulfat zurücktitriert wird. Die nach Seite 144 berechneten Mengen Amylalkohol sind am Schluß noch mit dem Faktor 100:83 = 1,2048 zu multiplizieren, oder, was auf dasselbe hinauskommt, es ist statt des dort gegebenen Faktors 0,002203 das 1,2048-fache desselben, nämlich der Faktor 0,002654 zu verwenden.

Nach dieser Methode II ließen sich die Bestimmungen in viel kürzerer Zeit erledigen, als dies nach der Methode I möglich war; daß auch nach der Methode II befriedigende Ergebnisse zu erhalten sind, zeigen die folgenden Analysen. Die Analysenflüssigkeit wurde bei diesen Untersuchungen auf 50 ccm gebracht und auf den Äthylalkoholgehalt durch das Spezifische Gewicht geprüft.

Analyse I.

Spezif. Gewicht bei 15° = 0,9691, entsprechend einem Alkoholgehalt von 27%.
35 ccm der Flüssigkeit wurden mit 15 ccm Wasser versetzt und gaben 0,0864 g Amylalkohol,
also sind in 50 ccm enthalten 0,1234 g
Gegeben 0,1250 „
Differenz 0,0016 g

Analyse II.

Spezif. Gewicht bei 15° = 0,9676, entsprechend einem Alkoholgehalt von 28,3%.
35 ccm der Flüssigkeit wurden mit 15 ccm Wasser versetzt und gaben 0,0209 g Amylalkohol,
also sind in 50 ccm enthalten 0,0297 g
Gegeben 0,0250 „
Differenz 0,0047 g

Analyse III.

Spezif. Gewicht bei 15° = 0,9716, entsprechend einem Alkoholgehalt von 24,5%.
35 ccm der Flüssigkeit wurden mit 15 ccm Wasser versetzt und gaben 0,0510 g Amylalkohol,
also sind in 50 ccm enthalten 0,0715 g
Gegeben 0,0750 „
Differenz 0,0035 g

Ferner wurde erhalten:

	Gegeben	Gefunden	Differenz
Analyse IV.	0,060 g	0,061 g	0,001 g
„ V.	0,090 „	0,093 „	0,003 „
„ VI.	0,030 „	0,028 „	0,002 „
„ VII.	0,170 „	0,155 „	0,015 „

Als Beleg für die praktische Brauchbarkeit der vereinfachten Methode mögen einige Rohspiritus-Analysen dienen. Zur Verwendung kamen folgende Sorten:

I. **Nordhäuser Kornrohspiritus**, dargestellt aus Roggen und Darrmalz nach dem alten (Wiener) Verfahren ohne Lüftung.

Alkoholgehalt 74%. 15 ccm wurden mit 35 ccm Wasser verdünnt.

Gefundener Amylalkohol, auf 100 ccm berechnet { 0,333 g, 0,342 „ } Mittel 0,338 g

II. **Wandsbecker Kornrohspiritus**, dargestellt aus Roggen, Darrmalz und wenig Mais nach dem alten (Wiener) Verfahren mit Lüftung.

Alkoholgehalt 92,5%. 12,5 ccm wurden mit 37,5 ccm Wasser verdünnt.

Gefundener Amylalkohol, auf 100 ccm berechnet { 0,1555 g, 0,1576 „ } Mittel 0,1566 g

III. **Wandsbecker Lufthefespiritus**, dargestellt aus Roggen, Grünmalz, Malzkeimen und Mais nach dem neuen Lüftungsverfahren.

Alkoholgehalt 73%. 15 ccm wurden mit 35 ccm Wasser verdünnt.

Gefundener Amylalkohol, auf 100 ccm berechnet { 0,59 g, 0,57 „ } Mittel 0,58 g

IV. **Kartoffelrohspiritus** (unbebannter Herkunft).

Alkoholgehalt 89%. 10 ccm wurden mit 40 ccm Wasser verdünnt.

Gefundener Amylalkohol, auf 100 ccm berechnet { 0,240 g, 0,250 „ } Mittel 0,245 g

Das bloße Ausschütteln und Beobachten der Steighöhe nach Roese ist natürlich einfacher. In den Fällen aber, wo die Ergebnisse anormal sind, (z. B. bei negativer Steighöhe) kann die mitgeteilte Methode die Zweifel beheben.

Nachdem der Vorsitzende allen Rednern, dem Ortsausschuß und allen, die sich um das Gelingen der 4. Jahresversammlung verdient gemacht hatten, herzlichst gedankt, brachte Professor Rupp den Dank der Versammlung dem Vorsitzenden gegenüber für die umsichtige Leitung der Verhandlungen zum Ausdruck, worauf die Sitzung um 1 Uhr geschlossen wurde. Nach einem Gabelfrühstück im Kgl. Belvedere fand am Nachmittag eine Besichtigung der Kgl. Porzellanmanufaktur in Meißen statt; an diese schloß sich eine Besichtigung des Domes und der Albrechtsburg und daran ein zwangloses Abendessen auf dem Burgkeller zu Meißen.

Sonntag, den 4. Juni bildetete ein Ausflug in die sächsische Schweiz den würdigen Abschluß der 4. Jahresversammlung. *C. Mai.*

Schluß der Redaktion am 13. Juli 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3. 1. August 1905. 10. Band.

Zur Beurteilung der Eierteigwaren.

Von

Dr. H. Lührig.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz.

Die kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) erschienene Arbeit von H. Jaeckle über den gleichen Gegenstand veranlaßt mich, nochmals auf die Vorgänge beim Lagern von Eierteigwaren zurückzukommen und an der Hand weiteren Materials zu untersuchen, ob die bei Handels- und Fabrikware beobachteten Rückgänge im Lecithinphosphorsäuregehalt geeignet sind, die bisherige Berechnung oder Schätzung des Eigehaltes in genannten Nahrungsmitteln ernstlich zu erschüttern. Nach der Ansicht Jaeckle's soll dies tatsächlich der Fall sein, doch baut er seine Beweisführung auf durchaus ungeeignetes Material auf und es ist mir unerklärlich, wie er sich trotzdem so krampfhaft an letzteres klammern kann, nachdem ihm wiederholt[2]) vor Augen geführt ist, daß das Studium an seinem Versuchsmaterial nur zu Schlüssen berechtigt, die sich ausschließlich auf letzteres beziehen. Wenn man eine für die Praxis so wichtige Frage anschneidet, und derart weitgehende Schlußfolgerungen daran knüpft, wie geschehen ist, dann dürfte wohl erwartet werden, daß man seine Ansichten, zumal wenn dieselben auf lebhafteren Widerspruch stoßen, den Gegnern gegenüber durch weitere experimentelle Tatsachen zu stützen und zu festigen sucht. Herr Jaeckle hat es vorgezogen, diesen Weg nicht zu betreten: er knüpft nur an die weiteren Feststellungen anderer Forscher an und interpretiert dieselben lediglich in einer seinen Ansichten genehmen Weise, die zum Widerspruch herausfordern muß. Die tatsächlich durch die erste Jaeckle'sche Veröffentlichung im Mai vorigen Jahres geschaffene Unsicherheit und eingetretene Beunruhigung der engeren Fachkreise besteht zur Zeit noch, da meines Wissens weiteres Material außer dem von Sendtner und mir mitgeteilten[3]) bislang nicht bekannt gegeben ist. Diese Lücke teilweise auszufüllen, ist der eine Zweck der vorliegenden Besprechung, der andere aber, die von Jaeckle mehr vom akademischen Standpunkt behandelte Frage in dem für die praktischen Bedürfnisse der Nahrungsmittelkontrolle entsprechenden Sinne klarzulegen. Ich hoffe, daß es mir gelingen wird, die engeren Fachkreise ebenfalls davon zu überzeugen, daß eine Beunruhigung zur Zeit wenig begründet ist, ferner Herrn Jaeckle anzuregen, von neuem der von ihm angeschnittenen Frage in dem letzterwähnten Sinne näher zu treten, damit er von selbst zu einer Revision seiner Ansichten geführt wird.

Als Material für meine nicht vorher geplanten Versuche dienten mir wiederum

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 204.
[2]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 99, 106, 107, 338.
[3]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 105, 341, 342.

die Restmuster der bei Ausübung der regelmäßigen Nahrungsmittelkontrolle aus hiesigen Geschäften entnommenen Eiernudeln, die teils im gepulverten Zustande in lose verschlossenen Glasgefäßen, teils in der Originalform und Verpackung — Papierdüten oder Papierkartons — in einem Schranke in meinem Privatlaboratorium aufbewahrt wurden.

Die Temperaturverhältnisse des nach Süd-Westen gelegenen und während des Winters geheizt gewesenen Zimmers, zumal bei den abnormen Witterungsverhältnissen des vorjährigen Sommers und Herbstes, ferner der verhältnismäßig hohe Feuchtigungsgehalt der Zimmerluft in einem Laboratorium hätten als ungünstige Faktoren nach Jaeckle im hohen Grade Gelegenheit zur Betätigung gehabt, sodaß, falls die Ansicht Jaeckle's richtig wäre, ein erhöhter Rückgang an Lecithinphosphorsäure hätte vorausgesagt werden können, was, wie ich vorgreifend gleich bemerken will, indessen nicht der Fall gewesen ist.

Unter den sieben mir noch zur Verfügung stehenden und nachgeprüften Nudeln befinden sich zwei (V und VI), die das typische Bild besonders gehaltreicher Waren mit 6 und mehr Eiern auf das Pfund Mehl darstellen, weitere 2, deren Gehalt zwischen $2^1/_2$ und 3 Eiern betrug, ferner zwei andere, die rund 1 Ei auf das Pfund Mehl enthalten und endlich eine Probe, die bei der ersten Untersuchung als praktisch eifrei anzusprechen war, in Wirklichkeit aber nach Aussage des übrigens bestraften Fabrikanten einige Eisubstanz besessen haben soll.

Die folgende Tabelle zeigt die Veränderungen, welche Ätherextrakt und Lecithinphosphorsäure während des Lagerns der Waren sowohl im gepulverten Zustande, wie in der ursprünglichen Form anscheinend erlitten haben.

Tabelle I.

No.	Nähere Bezeichnung und Art der Aufbewahrung der Proben		Zeit der Untersuchung	Wassergehalt %	In der Trockensubstanz: Ätherextrakt %	Lecithinphosphorsäure %	Mineralstoffe: ohne Kochsalz %	Kochsalzgehalt %
I	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware, aus einem Großbetrieb stammend)	Beim Einkauf . .	1. III. 1904	15,57	2,00	0,0513	1,13	4,18
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	10. IV. 1905	9,85	2,10	0,0424	1,07	4,21
II	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware aus einem Kleinbetrieb)	Beim Einkauf . .	23. III. 1904	12,22	0,27	0,0238	0,81	—
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	15. IV. 1905	10,45	0,31	0,0183	0,68	0,86
		Gepulvert in geschlossenem Glasgefäße aufbewahrt	12. IV. 1905	11,93	0,31	0,0180	0,71	—
III	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware unbekannter Herkunft)	Beim Einkauf . .	13. IX. 1904	12,70	1,97	0,0420	2,77	
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	15. IV. 1905	10,07	2,16	0,0416	0,85	2,11
		Gepulvert in geschlossenem Glasgefäße aufbewahrt	18. IV. 1905	12,24	2,22	0,0370	0,83	2,16

No.	Nähere Bezeichnung und Art der Aufbewahrung der Proben		Zeit der Untersuchung	Wassergehalt %	In der Trockensubstanz: Ätherextrakt %	Lecithinphosphorsäure %	Mineralstoffe: ohne Kochsalz %	Kochsalzgehalt %
IV	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware aus einem hiesigen mittleren Betriebe)	Beim Einkauf. .	3. V. 1904	12,05	3,29	0,0972	0,88	
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	10. IV. 1905	10,51	3,13	0,0884	0,75	
		Gepulvert in geschlossenem Glasgefäße aufbewahrt	12. IV. 1905	11,91	3,18	0,0506	0,85	
V	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware aus einem Kleinbetrieb; Bäckerei)	Beim Einkauf. .	13. IX. 1904	12,55	6,34	0,1740	2,46	
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	17. IV. 1905	10,84	6,13	0,1671	1,38	1,35
		Gepulvert in geschlossenem Glasgefäße aufbewahrt	13. IV. 1905	12,05	6,39	0,0700	1,24	1,46
VI	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware aus einem Kleinbetrieb; Konditorei)	Beim Einkauf. .	4. VIII. 1904	9,91	6,94	0,1776	2,03	
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	17. IV. 1905	9,98	6,78	0,1644	0,98	1,11
		Gepulvert in geschlossenem Glasgefäße aufbewahrt	13. IV. 1905	9,55	6,89	0,1670	2,16	
VII	Bandförmige Eiernudeln (Handelsware aus einem Kleinbetrieb)	Beim Einkauf. .	20. XII. 1904	9,48	2,81	0,0829	1,84	
		In Originalform und gleicher Packung aufbewahrt	18. IV. 1905	10,50	2,93	0,0798	0,87	0,93

Betrachtet man die einzelnen Muster näher, so ergibt sich, daß der Ätherextrakt bei sämtlichen im großen und ganzen konstant geblieben ist, beziehentlich eine sehr geringe, die Beurteilung nicht, oder nur unwesentlich beeinflussende Verschiebung, meist Erhöhung, erfahren hat. Unterschiede bei den gepulvert und nicht gepulvert aufbewahrten Proben sind diesmal nicht hervorgetreten.

Bei den Nudeln I unbekannten Alters beträgt die Abnahme der alkohollöslichen Phosphorsäure nach ungefähr $13^1/_2$ Monaten 8—9 mg oder rund 17 % der gesamten Lecithinphosphorsäure. Die von Jaeckle ausgesprochene Vermutung einer konservierenden Wirkung des vorhandenen Kochsalzes erweist sich durch den festgestellten Rückgang als nicht begründet. Würde man lediglich unter Berücksichtigung der Werte der Lecithinphosphorsäure bei der ersten Untersuchung den Gehalt der Nudeln auf 1 Ei bewertet haben, dann würde man nach 13 Monaten nunmehr nur noch $^4/_5$ Ei annehmen dürfen.

Die Nudeln II, gleichfalls unbekannten Alters, waren bei der ersten Untersuchung praktisch als eifrei zu bezeichnen. Der Rückgang der Lecithinphosphorsäure in $13^1/_2$ Monaten ist in der gepulverten und nichtgepulverten Substanz anscheinend gleichmäßig verlaufen, denn die Abnahmen betragen 5,5 und 5,3 mg. Für die Beurteilung der Ware ist dieser Rückgang ohne jede Bedeutung.

Die Nudeln III, unbekannten Alters, haben in 7 Monaten außer einer geringen Erhöhung des Ätherextraktes eine Veränderung des Gehaltes an Lecithinphosphorsäure bei der Aufbewahrung in Originalform nicht erlitten. Bei dem gepulvert aufbewahrten Muster beträgt der Rückgang in gleicher Zeit 5 mg.

Die Nudeln IV, einer hiesigen Handlung entstammend, welche dieselben nach bestimmtem Rezept unter Verwendung von 3 Eiern auf 1 Pfund Mehl herstellt, waren, wie eingezogene Erkundigungen ergaben, bei der Entnahme etwa 14 Tage alt, können also noch als frische Ware im Sinne Jaeckle's gelten. Innerhalb einer 11½-monatigen Aufbewahrung in ursprünglicher Form ist der Ätherextrakt um 0,16% und die Lecithinphosphorsäure um 8,8 mg zurückgegangen. Theoretisch würde sich bei der Untersuchung der fraglichen Nudeln 1 Jahr nach ihrer Herstellung auf Grund des Gehaltes an Lecithinphosphorsäure ein um kaum ⅛ Ei geringerer Gehalt ergeben, als er tatsächlich ursprünglich vorhanden war.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der in gepulvertem Zustande aufbewahrten Substanz, in welcher die Lecithinphosphorsäure um rund 36 mg oder 46% zurückgegangen ist. Klarer als durch diese Tatsache kann es meines Erachtens nicht bewiesen werden, daß in der durch das Pulvern der Ware bewirkten Lockerung des Materials und der Oberflächenvergrößerung Zersetzungsvorgänge, wenn sie einmal eingeleitet sind, sich wesentlich schneller vollziehen als in kompaktem Material. Es sei noch bemerkt, daß die Nudeln ohne Zusatz von Kochsalz bereitet waren.

Die folgenden beiden Nudeln V und VI stammen aus Kleinbetrieben — Bäckerei und Konditorei — und stellen hochprozentige Waren dar, wie man sie als Fabrikware nicht anzutreffen gewohnt ist. Meine früher ausgesprochene Vermutung, daß Zersetzungserscheinungen gerade an derartigem vollwertigem Material am deutlichsten zum Ausdruck kommen mußten, hat sich nicht bestätigt.

Bei den Nudeln V beträgt die Abnahme des Ätherextraktes nach 7 Monaten 0,21%, diejenige der Lecithinphosphorsäure 6,9 mg in der in Originalform aufbewahrten Probe; die gepulverte Substanz weist nach diesem Zeitraum bei gleichgebliebenem Ätherextrakt eine Abnahme der Lecithinphosphorsäure um 104 mg oder beinahe 60% auf. Dieses Muster zeigt demgemäß ein ganz ähnliches Verhalten, wie das vorher beschriebene.

Die Nudeln VII ergaben nach 8 Monaten in der Originalform eine Abnahme an Ätherextrakt um 0,16% und eine solche der Lecithinphosphorsäure um 13,2 mg in 100 g Trockensubstanz. Die gepulverte Substanz zeigt gleichbleibenden Ätherextrakt und merkwürdigerweise eine nur unbedeutende, obendrein noch etwas geringere Abnahme der Lecithinphosphorsäure als die in Originalform aufbewahrte Probe.

Ich ziehe aus dieser letzten Tatsache den Schluß, daß der Alterungsvorgang bei Eierteigwaren selbst bei gepulvert aufbewahrtem Material nicht in bestimmter vorauszusehender Richtung verläuft und daß uns die näheren Ursachen, welche die Zersetzungsvorgänge einleiten, noch unbekannt sind.

Stellt man die Ergebnisse der von Sendtner, Juckenack und mir früher und vorstehend mitgeteilten Analysen zusammen, so ergibt sich in bezug auf die dabei aufgefundenen Abnahmen der Lecithinphosphorsäure in Eierteigwaren des Handels, welche in ursprünglicher Form aufbewahrt wurden, folgendes Bild:

Tabelle II.

No.	Lecithinphosphorsäure in der Trockensubstanz		Zeit zwischen der 1. und 2. Untersuchung	Abnahme der Lecithinphosphorsäure innerhalb der zwischen der 1. und 2. Untersuchung liegenden Zeit		Untersuchung von
	1. Untersuchung %	2. Untersuchung %	Monate	in mg	in % der gesamten Lecithinphosphorsäure	
1	0,0241	0,0219	29	2,2	9,1	R. Sendtner (Diese Zeitschrift 1904, 8, 105).
2	0,0402	0,0368	17 ½	3,4	8,4	
3	0,0425	0,0366	17 ½	5,9	13,9	
4	0,0258	0,0250	8 ½	0,8	3,1	
5	0,0268	0,0219	8 ½	4,9	18,3	
6	0,0258	0,0231	8 ½	2,7	10,5	
7	0,0268	0,0231	8 ½	3.7	13,9	
8	0,0380	0,0390	18 ½	—	—	A. Juckenack (Diese Zeitschrift 1904, 8, 99).
9	0,0402	0,0324	11 ½	7 8	19,4	H. Lührig (vgl. oben und diese Zeitschrift 1904, 8, 341).
10	0,0427	0,0326	11 ½	10,1	23,7	
11	0,1391	0,1354	2	3,7	2,7	
12	0,0397	0,0391	4	0,6	1,5	
13	0,0513	0,0424	13 ½	8,9	17,3	
14	0,0238	0,0185	13	5,3	23,1	
15	0,0420	0,0416	7	0,4	1,0	
16	0,0972	0,0884	11	8,8	9,1	
17	0,1740	0,1671	7	6,9	4,0	
18	0,1776	0,1644	8	13,2	7,4	
19	0,0829	0,0798	4	3,1	3,8	
20	0,0336	0,0259	12 ½	7,7	22,3	

Berücksichtigt man nach dem Vorbilde Jaeckle's in erster Linie die Prozentzahlen in der vorletzten Spalte vorstehender Tabelle, dann könnte es auf den ersten Blick allerdings scheinen, als sei der Rückgang in der Tat ein so gewaltiger, daß die Beurteilung des Eigehaltes nach diesem Kriterium besser zu verwerfen wäre. Wesentlich anders wird das Bild, wenn man den absoluten Rückgang, ausgedrückt in Milligrammen, in Rücksicht zieht. Die Abnahmen bewegen sich in den Grenzen zwischen 0 und 13,2 mg für 100 g Trockensubstanz, letztere bei einer besonders eireichen Ware. Schon Sendtner weist mit Recht darauf hin, daß die von ihm gefundenen geringen Differenzen keineswegs auf Rechnung einer wirklichen Veränderung der Lecithinphosphorsäure im Laufe der Aufbewahrungszeit gesetzt werden müssen.

Bei einer so expeditiven Methode können Analysenergebnisse noch als exakt gelten, wenn sie Differenzen bis 1 mg P_2O_5 aufweisen. Macht man sich weiter klar, daß diese an sich gewiß geringe Differenz bei der Umrechnung auf 100 g Trockensubstanz je nach der Menge der zur Untersuchung angewandten Substanz sich verdrei- bis vervierfacht, so ergibt sich von selbst, daß z. B. bei der Verwendung von 25 g Substanz mit einer Gesamtmenge von 0,025 % Lecithinphosphorsäure ein Befund von 0,021 % wohl noch aus der Analysenlatitüde erklärt werden kann. Verkennt man diese Verhältnisse, dann würde man bereits eine Abnahme von etwa 16 % folgern müssen. Dieses Beispiel möge genügen, um zu zeigen, daß die in den Vordergrund gestellten prozentischen Abnahmen, bezogen auf den Gehalt an Gesamtlecithinphosphor-

säure, auf nichts weiter als eine geschickte Verschiebung der Sachlage hinauslaufen und ich könnte mich mit dieser von Jaeckle beliebten Auslegung meiner früheren Befunde nur dann einverstanden erklären, wenn er ebenfalls auf diese Verhältnisse gebührend hingewiesen hätte. Derjenige Gutachter, der rein schematisch auf Grund des Gehaltes an Lecithinphosphorsäure, ohne Rücksicht auf die Analysenlatitüden und die sonstige Zusammensetzung der vorstehenden Eierteigwaren die letzteren nach entsprechender Lagerung nochmals auf ihren Eigehalt prüfen würde, hätte im ungünstigsten Falle bei den hochprozentigen Nudeln No. 18 das Verschwinden der Substanz eines halben Eies festzustellen. In zwei weiteren Fällen (No. 10 und 16) würde er Abnahmen von etwa $^1/_3$ Eisubstanz anzunehmen haben und in allen anderen Fällen wäre er nur in der Lage, die vorhandene Eisubstanz von Spuren bis zu höchstens $^1/_3$ Ei geringer zu bewerten, als bei der ersten Untersuchung. Ich wage indessen anzunehmen, daß es solche Gutachter nicht gibt, die, wie Sendtner sich äußert, „sich schablonenhaft nur an die Lecithinphosphorsäure hängen." Schon früher wies ich darauf hin, daß der einsichtige Gutachter sich überhaupt nicht auf einen bestimmten Eigehalt festlegt, sondern genügenden Spielraum läßt und meist nach oben abrundet, wie das von Juckenack für den Gebrauch seiner Tabellen auch ausdrücklich empfohlen wird. Verfährt man in dieser Weise, berücksichtigt außerdem gebührend den Ätherextrakt und nimmt den ungünstigsten Fall, daß unter Ausschaltung jeglicher Analysenlatitüde die Differenzen zwischen den ersten und späteren Befunden bei allen Mustern durch einen tatsächlichen Rückgang der Lecithinphosphorsäure zu erklären wären, dann ergibt sich, daß die Beurteilung der Eimenge höchstens bei der einen hochprozentigen Ware (No. 18) um ein geringes sich ändern könnte, bei allen anderen dagegen durchaus nicht geändert zu werden braucht.

Diesen Schluß ziehe ich aus dem an Handels- bezw. Fabrikware gesammelten Material, dem Jaeckle nur die Beobachtungen an einer einzigen selbstgefertigten Nudelprobe gegenüberzustellen vermag. Die Frage, ob dieser eine Befund, obendrein gewonnen unter anderen Bedingungen, geeignet ist, die bisherige Beurteilung von Eierteigwaren des Handels zu erschüttern, kann nach den bislang vorliegenden Erfahrungen rundweg mit „nein" beantwortet werden.

Zu meinem Bedauern kann ich mich nicht dazu verstehen, den Einwurf, daß Jaeckle seinen Beobachtungen eine viel zu allgemeine Deutung zu geben versucht hat, als unberechtigt anzusehen. Er bleibt auch jetzt noch dabei bestehen, daß die Zahlen der Juckenack'schen Tabelle nur für völlig frische Ware Gültigkeit haben; er stützt sich hier wiederum auf das Verhalten der einen selbstgefertigten Nudelprobe und hält daran fest, daß der Zersetzungsvorgang in der Hauptsache erst mit dem Beginn der warmen Witterung einsetzt, und daß vor allem Wärme und Wassergehalt der umgebenden Luft einen wesentlichen Einfluß auf die Stärke des Zersetzungsvorganges ausüben. Im völligen Vertrauen auf die an dem einen Muster beobachteten Vorgänge legt er dem von Sendtner und mir mitgeteilten Material keine Beweiskraft bei, da über das Alter der von uns untersuchten Handelswaren vermutlich doch nichts bekannt sei, und da annehmbar sei, daß diese Handelswaren seit ihrer Herstellung bis zur Zeit der Untersuchung eine auch für ihre Beurteilung nichts weniger als unbedeutende Einbuße an Lecithinphosphorsäure erfahren hätten. In solchen Ausführungen offenbart sich nach meiner Meinung doch eine starke schematische Auffassung. Woher weiß Herr Jaeckle, daß seine Vermutung richtig ist und daß die Einbuße überhaupt eintritt, beziehentlich eingetreten sein muß?

Wie sehr diese Behauptung den wirklichen in der Praxis bestehenden Verhältnissen zuwiderläuft, wird am einfachsten durch den Hinweis auf die Befunde an den Nudeln No. IV, V und VI bewiesen. Ich war in der Lage, über die Zeit der Herstellung der Muster einwandfreie Auskünfte zu erlangen. Die Nudeln No. V und VI — aus Kleinbetrieben stammend — waren bei der Einlieferung noch knetbar und biegsam und 2 bezw. 3 Tage alt, die Nudel No. IV war 14 Tage alt, als sie zur Untersuchung eingeliefert wurde. Alle drei sind demgemäß frische Waren. Ein Blick auf die während der $^{2}/_{3}$- bis einjährigen Lagerung eingetretenen Veränderungen der Lecithinphosphorsäure lehrt, daß der Rückgang sich nicht in wesentlich stärkerem Grade geltend gemacht hat, als bei den Waren unbekannten Alters. Berücksichtigt man einerseits, daß zum Teil besonders gehaltreiche Waren vorgelegen haben, an denen die Zersetzungsvorgänge, wenn sie nach der Ansicht Jaeckle's in gleicher Richtung sich abspielen würden, besonders deutlich hätten in die Erscheinung treten müssen, andererseits, daß dies tatsächlich nicht der Fall gewesen ist, dann dürfte wohl der von mir gemachte Einwurf der zu schematischen Behandlung durch Jaeckle nicht allein berechtigt, sondern auch wohl begründet sein.

Zusammenfassend läßt sich auf Grund der zur Zeit vorliegenden Beobachtungen sagen, daß Jaeckle zwar einen dankenswerten Hinweis auf mögliche Zersetzungsvorgänge, die sich während des Lagerns in der Substanz von Eierteigwaren abspielen und die mit einem Rückgang der Lecithinphosphorsäure verbunden sein können, gegeben hat, ferner, daß dieser sogenannte „Rückgang" bei gepulvert aufbewahrter Substanz wesentlich schneller verlaufen kann, — nicht aber unbedingt verlaufen muß — als bei unzerkleinertem Material, endlich, daß die Abnahmen an Lecithinphosphorsäure bei Handelswaren innerhalb der Zeit, welche zwischen Herstellung und Konsum in Frage kommt, sich innerhalb derjenigen Grenzen gehalten haben, die der Gutachter bei der Beurteilung bezw. Schätzung des Eigehaltes in Eierteigwaren, so wie so als Spielraum anzunehmen gewohnt ist. Die wahren Ursachen, welche jenen Rückgang bedingen, sind uns noch völlig unbekannt; ebenso läßt sich die Art des Verlaufs der Veränderungen nicht vorhersagen. Alle versuchten Erklärungen erheben sich nicht über das Niveau bloßer Vermutungen, die noch der Aufklärung harren. Weiterem Studium muß es vorbehalten bleiben, Licht in das Dunkel zu bringen. Nach dem augenblicklichen Stande der Dinge muß daran festgehalten werden, daß es möglich ist, den Eigehalt in Eierteigwaren des Handels mit annähernder Sicherheit festzustellen, einerlei ob frische oder ältere Ware vorliegt.

Mai 1905.

Versuche über Aufnahme von Schwefliger Säure durch Hackfleisch aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg.

Gelegentlich einer Gerichtsverhandlung, welche infolge einer Beanstandung von Hackfleisch mit einem Gehalt von 0,008 % Schwefliger Säure stattfand, bestritt der

Angeklagte, dem Hackfleisch ein Schweflige Säure enthaltendes Konservierungsmittel zugesetzt zu haben.

Ein als Sachverständiger anwesender Handelschemiker sagte aus, es sei nicht ausgeschlossen, daß das Hackfleisch aus der Luft Schweflige Säure in geringen Mengen aufnehmen könnte, wenn in dem Aufbewahrungsraum des Fleisches Gasflammen brennen, da das Hamburger Leuchtgas bekanntlich verhältnismäßig stark schwefelhaltig sei. Als Beweis führte er einen Prozeß an, in welchem es sich um Lederwaren handelte, die durch Aufnahme von Schwefliger Säure bezw. daraus entstandener Schwefelsäure aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases brüchig geworden seien.

Derselbe Sachverständige führte weiter an, daß nach den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel" Heft I, S. 36, der Beweis des Zusatzes von schwefligsauren Salzen erst als erbracht anzusehen sei, wenn 0,1 % Schweflige Säure gefunden werde, während hier noch nicht 1/10 dieses Gehalts festgestellt worden wäre. Auf die Unrichtigkeit des betreffenden Satzes, welcher nur durch einen Irrtum in die Vereinbarungen gelangt sein kann, ist bereits von Beythien in seiner Arbeit über die Verwendung der Schwefligen Säure als Konservierungsmittel[1]) hingewiesen worden.

Daß tatsächlich durch so geringe Mengen von Schwefliger Säure bezw. deren Salzen, wie sie in der in Frage stehenden Probe gefunden wurden, der beabsichtigte Zweck der Erhaltung der roten Farbe des Fleisches bereits erreicht werden kann, haben wir Gelegenheit gehabt festzustellen.

Es lag auch die Möglichkeit vor, daß ein Präservesalz mit einem geringen Gehalt an Schwefliger Säure benutzt worden war, denn uns haben in verschiedenen Fällen als Präservesalze Gemenge von mehreren Salzen vorgelegen, bei welchen der Gehalt an Schwefligsaurem Natrium bis zu 0,3 % herab und selbst noch weniger betrug.

Um die Frage aufzuklären, ob durch das Brennen von Gasflammen in Räumen, in welchem Hackfleisch aufbewahrt wird, Schweflige Säure in nachweisbaren Mengen in das Hackfleisch gelangen kann, wurden auf Anregung von Herrn Dr. Farnsteiner folgende Versuche angestellt:

In einem Zimmer von 103 cbm Rauminhalt, also ungefähr entsprechend der Größe eines kleinen Schlächterladens, wurden 4 Bunsenbrenner während 7 Stunden mit nicht leuchtender Flamme brennend erhalten und während dieser Zeit an verschiedenen Stellen des Zimmers Hackfleisch aufgelockert und ausgebreitet offen liegen gelassen. Nach Ablauf der 7 Stunden wurde das Fleisch auf das Vorhandensein von Schwefliger Säure geprüft. In keinem Falle gelang es, in den Proben mittels Kaliumjodat-Stärkepapiers Schweflige Säure nachzuweisen.

Außerdem wurden bei Beginn des Versuchs Kaliumjodat-Stärkepapierstreifen, welche öfter mit einigen Tropfen destillierten Wassers angefeuchtet wurden, frei in dem Raum aufgehängt. Nach einer Stunde trat eine ganz geringe, nur bei durchfallendem Licht sichtbare Bläuung der Papierstreifen ein. Nach 3 Stunden war die Blaufärbung deutlich sichtbar, dann allmählich etwas zunehmend, jedoch nach 7 Stunden immer noch schwach und fast nur an den Rändern des Papiers vorhanden, wie sie bei Spuren von Schwefliger Säure in Hackfleisch zu beobachten ist. Es konnte also bei der Empfindlichkeit der Reaktion verhältnismäßig nur wenig Schweflige Säure sich in der Luft befinden. Außer der durch die Gasflammen entstandenen Schwef-

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 43.

ligen Säure dürften auch noch andere Bestandteile der umgebenden Luft für die schwache Blaufärbung der Papierstreifen in Frage kommen.

Ferner wurden in einer geschlossenen Kapelle von 1,15 cbm Rauminhalt, bei welcher die Abzugsvorrichtung abgesperrt und nur an einer Seite die Wand am Boden etwa 2 cm weit für die Luftzufuhr offen gelassen wurde, mehrere aufgelockerte und ausgebreitete, selbst hergestellte Hackfleischproben auf dem Boden und in halber Höhe (60 cm) offen hingelegt und ein Bunsenbrenner, dessen Gasverbrauch mittels einer eingeschalteten Gasuhr kontrolliert wurde, eine Stunde lang mit nicht leuchtender Flamme gebrannt. Es wurden 95 l Leuchtgas verbraucht. Nach Ablauf dieser Zeit gab keine der Fleischproben eine Reaktion auf Schweflige Säure.

Nach weiterem einstündigem Liegenlassen derselben Proben in der geschlossenen Kapelle, während die Gasflamme brannte, war ebenfalls in keiner der Fleischproben Schweflige Säure nachweisbar.

Dieser Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß mehrere neue Hackfleischproben in der Kapelle bei brennender Flamme 2 Stunden ohne Unterbrechung offen liegen gelassen und danach auf das Vorhandensein von Schwefliger Säure geprüft wurden. Auch hier ergab sich keine Spur Schwefliger Säure in dem Hackfleisch.

Im Zimmer brannte während dieser Zeit weiter keine Flamme.

Die angegebenen Versuchsbedingungen bei Benutzung der Kapelle würden, auf das ganze Zimmer von 103 cbm Rauminhalt berechnet, einer rund 10- bezw. 20-stündigen Brenndauer von 9 Flammen mit einem Gasverbrauch von 95 l pro Flamme und Stunde, also im ganzen von rund 8,5 bezw. 17 cbm Leuchtgas entsprechen. Das sind Verhältnisse, wie sie gleich günstig für eine etwaige Aufnahme von Schwefliger Säure durch Hackfleisch aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases in der Praxis kaum jemals vorkommen dürften. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in einem Schlächterladen durch häufiges Öffnen der Tür, falls diese, wie im Sommer gewöhnlich, nicht überhaupt offen steht, reichlich für Ableitung der die Verbrennungsprodukte enthaltenden bezw. für Zuführung frischer Luft gesorgt ist.

Durch die Ergebnisse der mitgeteilten Versuche dürfte der Einwand, daß Hackfleisch während der üblichen Aufbewahrungszeit in Räumen, welche durch Gasflammen beleuchtet werden, Schweflige Säure in nachweisbaren Mengen aufnimmt, hinreichend widerlegt erscheinen.

Nach den Versuchen von Dennstedt und Ahrens[1]) enthält das Hamburger Leuchtgas im Mittel etwa 1,3 g Gesamtschwefel in 1000 l Gas. Bei unseren Versuchen würden also in der Kapelle von 1,15 cbm Rauminhalt in einer Stunde bei 95 l Gasverbrauch etwa 0,123 g Schwefel verbrannt bezw. 0,246 g Schweflige Säure und in dem ganzen Zimmer von 103 cbm Rauminhalt bei entsprechendem Gasverbrauch rund 22 g Schweflige Säure entstanden sein, wenn sämtlicher Schwefel des verbrauchten Leuchtgases durch die Verbrennung in Schweflige Säure übergeführt und diese als solche in der Luft geblieben wäre. Daß aber von dieser verhältnismäßig erheblichen Menge Schwefliger Säure bezw. der doppelten Menge bei zweistündiger Brenndauer in dem Hackfleisch noch nichts nachzuweisen war, dürfte vornehmlich auf eine in kurzer Zeit verlaufende Überführung der durch die Verbrennung des Leuchtgases entstandenen Schwefligen Säure in Schwefelsäure durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Luft zurückzuführen sein.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1896, 35, 1.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

J. Jakobsen: Ein neues Densimeter zur Untersuchung geringer Mengen fester Substanzen. (Bull. Soc. Chim. Belg. 1904, **18**, 198—200.) — Das Pyknometer besteht aus einem zweihalsigen 2—3 ccm faßenden Kölbchen. Den einen Hals bildet ein etwa 12 cm langes, 1—1,5 mm weites, kalibriertes mit einer Hundertteilung versehenes Kapillarröhrchen. Das Volumen zwischen 2 Teilstrichen entspricht etwa 0,001 ccm. — Der zweite kürzere, etwa 5 mm weite Hals ist etwas über der Ansatzstelle an dem Kölbchen mit einer Marke versehen. Er dient zum Einbringen der zu untersuchenden Substanz. Die obere Öffnung wird mit einem Aufsatz verschlossen, in welchem ein Stöpsel mittels Schraube luftdicht verschiebbar ist. Beim Gebrauch muß die Temperatur bis auf 0,1° eingehalten werden. Der Apparat wird mit einer beliebigen Flüssigkeit bis zur Marke im weiteren Hals gefüllt, der Stand der Flüssigkeit im Kapillarröhrchen abgelesen, sodann die Substanz eingebracht, der Flüssigkeitsstand im weiten Hals mittels des Aufsatzes auf die Marke eingestellt und sodann der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare abgelesen, woraus das Volumen des eingebrachten Körpers ermittelt wird. Das absolute Gewicht der Substanz wird durch Wägung des Apparates vor und nach der Beschickung festgestellt. *J. Mayrhofer.*

Fr. Kutscher und **Otori:** Ein Apparat für Schmelzpunktbestimmung hochschmelzender Substanzen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1904, **42**, 193—194.) — Die Verff. benutzen zur Bestimmung des Schmelzpunktes hochschmelzender Substanzen als Luftbad einen kleinen langhalsigen Quarzkolben, in welchen ein gut passendes Reagensglas aus gewöhnlichem Glase derart eingefügt ist, daß sein geschlossenes Ende etwa 1 cm vom Boden des Kölbchens entfernt bleibt. Das Thermometer mit der zu prüfenden Substanz wird in gewöhnlicher Weise in das Reagensgläschen eingebracht. Auch explosive Substanzen lassen sich, in konisch geformte Schmelzröhrchen gebracht, gefahrlos in dem Apparate untersuchen. *A. Hebebrand.*

R. Freiherr von Walter: Die historische Entwickelung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben. (Pharm. Centralhalle 1904, **45**, 489—493 und 509—518.) — Verf. gibt zunächst einen Überblick über die Entwickelung der Elementaranalyse von Lavoisier bis auf die heutige Zeit, bis auf die Verbrennung in der Bombe oder im Autoklaven. Im zweiten Teil seines Vortrages bespricht er sodann die von ihm ausgearbeitete neue Abänderung der Verbrennungsanalyse. Die Verfahren von Kopfer, Zulkowsky und Lepiz und von Dennstedt, Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaktsubstanz, besitzen mancherlei Vorzüge; sie sind jedoch nicht für alle Substanzen gleichmäßig anwendbar und brauchbar, besonders dann nicht, wenn der zu verbrennende Körper mit dem Schmelzen zugleich eine plötzliche Zersetzung unter Entwickelung flüchtiger Dämpfe erleidet. In solchen Fällen wird zweckmäßig die Substanz nicht im Schiffchen verbrannt, sondern mit dem Kupferoxyd auf eine möglichst lange Schicht verteilt. Ähnliches gilt für leicht flüchtige Substanzen, deren Dämpfe mit dem Sauerstoff explosive Mischungen geben u. s. w. Verf. erachtet es daher für zweckmäßig, das Kupferoxyd vorläufig beizuhalten und empfiehlt dasselbe in Form des molekularen Kupferoxydpulvers und in Mischung mit Platin zu verwenden. Schwefel-, stickstoff- und halogenhaltige Substanzen können in derselben Weise verbrannt werden, nur ist hier eine Schicht einer Mischung von Bleisuperoxyd mit molekularem Silber. welche sich vorzüglich bewährt hat, vorzulegen. Es werden hierdurch Schwefeldioxyd Schwefeltrioxyd, Halogene und nitrose Dämpfe zurückgehalten. Da Bleichromat nicht benutzt wird, bedarf man auch keines Intensivofens, es genügt eine den Kopfer'-

schen oder Dennstedt'schen Öfen ähnliche Brenneranordnung, wodurch den alten Öfen gegenüber eine Gasersparnis von 70 % erzielt werden kann. Allerdings muß auf die gleichzeitige Bestimmung der Halogene und des Schwefels neben Kohlenstoff und Wasserstoff verzichtet werden, was Verf. im Hinblick auf die neuerdings empfohlene Natriumsuperoxyd-Methode nicht als einen wesentlichen Mangel ansehen kann. — Der vom Verf. angegebene Ofen, 55cm lang und 25 cm hoch, hat 4 Brenner, die auf Gleitstangen leicht verschiebbar sind, drei von ihnen haben lange cylindrische Brenneraufsätze mit Lochflammen, die der äußeren sind 8 cm lang mit 8 Durchbohrungen, der mittlere größere Aufsatz ist 15 cm lang mit 15 Flämmchen. Der vierte Brenner, welcher links neben dem mittleren angebracht ist, trägt dagegen einen gewöhnlichen 5 cm langen Schlitzaufsatz, der mittels einer Scheibe beliebig gedreht und sowohl in der Richtung des Rohres als senkrecht darauf gestellt werden kann. Auf der die Brenner tragenden Bodenplatte sind in der angegebenen Entfernung zwei 25 cm hohe Säulen angebracht, in deren oberem Ende 2 Schienen, etwa 9—10 cm voneinander entfernt, eingefügt sind. Auf diesen Schienen liegen senkrecht einsteckbar 4 Träger aus starkem Eisendraht, welche das Verbrennungsrohr während der Analyse zu tragen haben. Das Verbrennungsrohr erhält keine Rinne als Unterlagen, sondern wird in eine zurecht gewickelte Hülse von Asbestdrahtnetz eingeschoben. Diese Hülse gewährt genügenden Schutz, erlaubt rasches Anheizen und leichtes Regulieren der Wärme. Der Aufsatz des vierten Brenners ist der Höhe nach verstellbar. Über ihm hängt in den Horizontalschienen ein Kasten aus Blech, der mit einem Thermometer versehen ist. Der Kasten besteht aus zwei ineinandersteckbaren Teilen; sein Boden ist zur Verhütung von Wärmestrahlung mit Asbestpappe belegt, er ist 13 cm lang, 5,5 cm hoch, 8 cm tief und hat rechts und links Ausschnitte, durch welche das Verbrennungsrohr geführt wird. Er dient zur Erwärmung der in ihm lagernden Rohrschicht von Bleisuperoxyd-Silberpulver, und wird während der Analyse im Mittel auf 150° erhitzt. Die Beschickung des Rohres ist so getroffen, daß sie für alle Verhältnisse genügt, die Füllung besteht aus Kupferoxyd-Platinasbest und Bleisuperoxyd-Silberasbest. — Ein Verbrennungsrohr mit 14—16 mm äußerem Durchmesser und 1,5—2 mm Wandstärke erweist sich als am haltbarsten. Die Länge ist genau 60 cm, die abgeschmolzenen Enden dürfen nicht eingezogen sein. Die Beschickung ist folgende: 5 cm frei, 10 cm Kupferoxydspirale, 8 cm Schiffchen, 1 cm Kupferoxydspirale, 21 cm Kupferoxyd-Platinasbest, 1 cm Kupferspirale, 2 cm Asbest, 8 cm Bleisuperoxyd-Silberasbest, 1 cm Asbest, 1 cm Kupferspirale, 2 cm frei. Der Kupferoxyd-Platinasbest wird folgendermaßen hergestellt: 10 g Asbest, die mit heißer Salzsäure extrahiert bezw. gewaschen wurden, werden fein zerfasert mit 10 ccm einer käuflichen 10 %-igen Platinchloridlösung unter Rühren eingetrocknet und in kleinen Partieen vor der Gebläseflamme ausgeglüht, sodann neuerdings zerfasert und hierauf mit 50 g molekularem Kupferoxydpulver in einem größeren Gefäß durch kräftiges Schütteln innig gemischt. Der Bleisuperoxyd-Silberasbest wird folgendermaßen hergestellt: 3 g fein zerfaserter Asbest werden mit einer innigen Mischung von 15 g Bleisuperoxyd und 5 g molekularem Silber homogen gemischt. Vor der Ausführung der Analyse muß das gefüllte Rohr im Sauerstoffstrome ausgeglüht werden; man läßt es sodann im Luftstrom erkalten, verbindet die Absorptionsapparate mit dem Verbrennungsrohr, die 10 cm Kupferspirale wird aus dem Rohr geholt und nach Einbringen des mit der Substanz beschickten und mit etwas feinem, trockenem ausgeglühtem Kupferoxydpulver bedeckten Schiffchen wieder nachgeschoben. Nun erhitze man den Wärmekasten, entzünde gleichzeitig den großen Brenner, der zuerst so gerückt ist, daß seine Flamme etwa 4—5 cm vom Schiffchen entfernt ist. Nach 2 Minuten entzünde man dann den kleinen Lochbrenner bis etwa in die Mitte, bis zu der Kupferspirale; nach weiteren 2 Minuten entzünde man den Schlitzbrenner, den man an den vorerwähnten Brenner dicht heranrückt und dessen Schlitz senkrecht auf das Rohr gerichtet ist. Diesen mit mäßiger Flamme brennenden Brenner

schiebt man nun langsam vor, so daß die Mitte des Schiffchens nach etwa 15 Minuten, die Grenze zwischen Kupferspirale und Kupferoxyd-Platinasbest nach 25 Minuten erreicht ist, womit die Verbrennung der flüchtigen Destillationsprodukte beendet ist und die der koksartigen Rückstände zu beginnen hat. Während man bisher bei langsamem Luftstrome verbrannt hatte, kann man nun direkt im Sauerstoffstrome verbrennen. Die 3 Brenner werden nebst dem Schlitzbrenner zur zusammenhängenden Linie etwa von 5 cm bis 45 cm zusammengestellt und die Verbrennung so lange unterhalten, bis das Auftreten von unverbrauchtem Sauerstoff in üblicher Weise die Beendigung der Operation zu erkennen gibt. Man dreht das Gas aus und läßt das Rohr im Luftstrom erkalten u. s. w. Die ganze Operation nimmt etwa $1^1/_2$ Stunden Zeit in Anspruch. An Stelle des Schiffchens kann man auch eine 8 cm lange Kupferoxydschicht anwenden und mit dieser die mit Hilfe eines Wägegläschens eingeführte Substanz gut vermischen. Die Mischung mit Kupferoxyd bietet zweifellos Vorteile. Bezüglich der Anordnung des Rohres für Stickstoffbestimmungen ist zu bemerken, daß Verf. an Stelle des Kupferoxydasbestes gepudertes Kupferoxyd — 200 g drahtförmiges Kupferoxyd werden mit einer Mischung von 12 g molekularem Kupferoxyd und 0,2 g Platinmohr durch anhaltendes Durchschütteln möglichst gleichförmig überzogen — anwendet. Da bei Stickstoffbestimmungen Halogene und Schwefeldioxyd nicht zurückgehalten zu werden brauchen, so kann an Stelle der Bleisuperoxyd-Silberasbestschicht die altbewährte blanke Kupferdrahtspirale eingesetzt werden. Der Wärmekasten wird in diesem Fall abgehoben und die Kupferspirale mit dem letzten Brenner direkt erhitzt. Die weitere Ausführung geschieht in üblicher Weise. — Mitgeteilte Analysen beweisen die Zweckmäßigkeit und Genauigkeit des Verfahrens. Zu bemerken ist noch, daß für eine Analyse nicht mehr als 0,1—0,15 g Substanz nötig sind. Verf. hat mit 0,05—0,07 g tadellose Resultate erhalten. *J. Mayrhofer.*

L. Débourdeaux: Bestimmung des Stickstoffes. (Compt. rend. 1904. **138**, 905—907.) — Von allgemeiner Anwendbarkeit ist von den Methoden zur Bestimmung des Stickstoffes nur die von Dumas, während diejenigen Verfahren, welche auf der Überführung des Stickstoffes in Ammoniak beruhen, bei einer großen Zahl von Substanzen nicht einwandfreie Ergebnisse liefern. Beim Kjehldahl'schen Verfahren bleibt bei gewissen Substanzen ein Teil des Stickstoffes in organischer Bindung, als Mono- und Trimethylamin, in dem Reaktionsprodukt und wirkt störend bei der Titration des Destillats. Der Verf. empfiehlt daher ein anderes Verfahren, bei welchem der Stickstoff nur in Form von Ammoniak erhalten wird. Es beruht auf der Zersetzung der zu untersuchenden Substanz mit Kaliumhyposulfit und Kaliummonosulfid. Die Substanz wird mit diesen Reagentien bis zur Trockne destilliert und der letzte Rest Ammoniak dann mit Kalilauge übergetrieben. Das Verfahren ist aber auch nur bei einer beschränkten Anzahl von Stickstoffverbindungen anwendbar.

A. Hebebrand.

A. Landsiedel: Zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung. — (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 643—644.) — Die vom Verf. angegebene Meßröhre beseitigt einige Unbequemlichkeiten der volumetrischen Stickstoffbestimmung, ist einfacher zu handhaben als ein gewöhnliches Eudiometer, gestattet eine bequeme Prüfung der Kohlensäure auf Luftgehalt, ermöglicht selbst während der im Gange befindlichen Stickstoffbestimmung das Nachfüllen von Kalilauge und vermeidet, was nicht zu unterschätzen ist, jede Berührung der Hände mit der Lauge. Das Meßrohr besitzt nahe dem unteren, geschlossenen Ende einen Tubus, welcher zur Einführung des Gasleitungsrohres dient, das obere Ende ist mittels Glashahnes mit einem Becher verbunden. Zur Ausführung der Bestimmung wird das Rohr fast horizontal mit dem Tubus nach oben auf den Tisch gelegt und durch den Tubus mit Quecksilber gefüllt, hierauf in eine kleine flache mit Quecksilber gefüllte Schale senkrecht aufgestellt und mittels

einer Klemme in dieser Stellung lose festgehalten. Nun füllt man den Becher, dessen Körper 30 ccm faßt, bis zum Hals mit der Lauge und läßt diese durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in die Röhre eintreten. Die Quecksilberschale stellt man zweckmäßig in eine mit Ausguß versehene Porzellantasse, wie solche bei photographischen Arbeiten Verwendung findet. Bei dieser Anordnung bleibt das Niveau des äußeren Quecksilberspiegels konstant, wodurch ein Steigen des Gasdrucks im Verbrennungsrohr vermieden wird. Das sich unmittelbar an das Verbrennungsrohr anschließende Gasleitungsrohr ist in üblicher Weise gebogen und der Sicherheit wegen in seinem unteren Teil mit einem dünnen Kautschukschlauch überzogen, der etwas über die Mündung hinausragt. Die Einführung des Gasstroms in die Meßröhre erfolgt in der Weise, daß man letztere möglichst weit über die tunlichst hoch gelagerte Gasleitungsröhre schiebt. Die Prüfung der Kohlensäure auf ihren Luftgehalt wird mittels der für die Stickstoffbestimmung fertig beschickten Meßröhre vorgenommen, etwa entstandene Luftblasen können ganz einfach auf folgende Weise entfernt werden: Man zieht die Meßröhre von der Gasleitungsröhre ab, ohne sie aus der Schale zu heben, verschließt den Tubus mit dem Daumen und läßt durch Öffnen des Hahnes eine kleine Menge Quecksilbsr aus dem Becher in das Rohr eintreten, schließt hierauf den Hahn, entfernt den Daumen vom Tubus und der Apparat ist für die weitere Bestimmung bereit. Will man zwecks rascherer Absorption der Kohlensäure das Meßrohr rütteln oder schwenken, so verschließe man den Becher mit einem Kork und halte den Tubus nach abwärts gekehrt. Man kann dies jedoch umgehen, indem man den Apparat eine halbe bis dreiviertel Stunden stehen läßt. Ist die Kohlensäureabsorption beendet, so entleert man Quecksilber und Lauge in eine tiefe mit Wasser gefüllte Schale, spült die Röhre mit destilliertem Wasser durch den Becher aus und überträgt diese erst dann in den für die Ablesung bestimmten, mit destilliertem Wasser gefüllten Cylinder, der nicht mehr als 7 cm Durchmesser zu haben braucht. Diese Meßröhren mit $^1/_5$- und $^1/_{10}$-Teilung, ebenso einfache Eudiometer mit Tubus, werden durch die Firma Dr. H. Göckel, Berlin W., geliefert. *J. Mayrhofer.*

Horace T. Brown: Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 427—428.) — Es wird auf zwei Fehlerquellen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl hingewiesen. Die erstere beruht darauf, daß, wenn der mit Ammoniak beladene Wasserdampf ein nicht gekühltes Glasrohr durchläuft, die Alkalien des Glases stark angegriffen werden und man daher zu hohe Werte findet. Bei Versuchen mit reinem Chlorammonium wurde auf diese Weise 101,2—105,48 % Chlorammonium wieder gefunden. Eine zweite Fehlerquelle ist die, daß, wenn zu wenig Schwefelsäure benutzt wird, sodaß das Schwefelsaure Kalium sich beim Erkalten ausscheidet, leicht Verluste an Stickstoff eintreten können. Über 90 % des Stickstoffs sollen auf diese Weise verloren gehen können. Diese letztere Fehlerquelle tritt hauptsächlich bei der Verbrennung von Naturprodukten, z. B. Gerste, ein. 20—30 ccm Schwefelsäure sind in solchen Fällen erforderlich. *A. Behre.*

K. Barelt und **H. Schönewald:** Wie weit beeinflußt die Alkalinität des Glases die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen? (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 523.) — Verff. prüften sowohl alte, vielfach zur Destillation gebrauchte, als auch vollständig neue Kjeldahl-Kolben. Es wurde aus ihnen Wasserdampf überdestilliert und bei ersteren die Destillation nach $^1/_2$ Stunde, bei letzteren nach Verlauf von 3 Stunden unterbrochen. In einigen Fällen wurden dem Wasser 100 cm Natronlauge und etwas Zink zugesetzt. Es wurde in 20 ccm titrierte Schwefelsäure hineindestilliert. Verff. geben verschiedene Zahlenreihen von Versuchen wieder, welche die durch die Destillation verursachten Fehler in Prozenten Stickstoff und Eiweiß ausdrücken. Es zeigt sich dabei, daß die von Jalowetz angegebene Mindestgrenze von 0,4 % Fehler im Eiweiß-

gehalt nur in einem Falle überschritten, in allen anderen Fällen nicht erreicht ist. Bei Verwendung von neuem Glase ist der Fehler etwa um 0,1—0,15 % größer als bei altem Glase. Die Destillation muß möglichst bald nach dem Übergang des Ammoniaks unterbrochen werden, also etwa nach 20—25 Minuten, denn längeres Hindurchleiten des Dampfes erhöht den Fehler. *A. Behre.*

Jar. Milbauer: Quantitative Stickstoffbestimmung in Hydrazonen und Osazonen nach der Methode von Kjeldahl. (Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1904, **28**, 338; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1904, **33**, 466—467.) — Verf. bestätigt, daß sich die Jodlbauer'sche Methode auch bei Phenylhydrazin, Hydrazonen und Osazonen verwenden läßt. 0,2 g des Stoffes werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 3 g gewaschenen Zinkpulvers versetzt, dann langsam 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegossen. Das Gemisch wird erhitzt, bis die Reduktion beendet ist, dann ein Tropfen Quecksilber zugesetzt und weiter bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 100° werden 2 g Kaliumpersulfat zugefügt und dann gekocht bis die Flüssigkeit völlig klar geworden ist. Nach dem Abkühlen und Verdünnen wird mit Lauge und Schwefelkalium destilliert. *G. Sonntag.*

Eugen Sellier: Über die Bestimmung des Ammoniaks in pflanzlichen Produkten und besonders in der Zuckerrübe und den Erzeugnissen der Zucker- und Spiritusfabrikation. Fortsetzung und Schluß. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **21**, 1223—1236.) — Die Ammoniakbestimmungen in Rübensäften nach des Verf.'s Verfahren (**Z.** 1904, **8**, 555) ergaben in 100 ccm Saft a) bei 39—41° 0,0017 g, bei 54—56° 0,0020 g, bei 65—67° 0,0028 g, bei 85° 0,0050 g Stickstoff; b) bei 36—39° 0,0 g, bei 66° 0,0851 g, bei 77—78° 0,0074 g, bei 100° 0,0187 g Stickstoff; c) bei 35° 0,0007 g, bei 55° 0,0008 g, bei 72° 0,0025 g Stickstoff. Eine Verlängerung der Destillationsdauer bei niedriger Temperatur hatte keine oder nur eine äußerst geringe Vermehrung der Stickstoffmenge zur Folge. Weitere Versuche mit Zusatz verschiedener Ammoniaksalze zu Rübensaft zeigten, daß das Ammoniak bei Gegenwart der organischen Stoffe des Saftes vollständig ausgetrieben wird. — Im Anschluß an diese Versuche prüfte Verf. das Verhalten von Oxamid beim Destillieren mit Magnesia, Kalk und Baryumkarbonat. Es gab bei 32—37° mit Magnesia und bei 33—60° mit Baryumkarbonat destilliert kein Ammoniak ab; mit Kalk lieferte es schon bei 35—37° 67,9 % des Gesamtstickstoffes. — Harnstoff gibt mit Kalk bis 75°, mit Baryumkarbonat bis 80°, mit Magnesia bis 84° kein Ammoniak ab. Die beim Kochen von Harnstofflösung mit Magnesia unter gewöhnlichem Druck entstehenden Ammoniakmengen nehmen sehr regelmäßig zu mit der Destillationsdauer, sind ihr aber nicht genau proportional, sodaß eine hierauf gegründete Bestimmungsmethode für Ammoniak im Harn keine sicheren Ergebnisse liefern kann. — 0,300 g Ammoniumbiurat gaben in 200 ccm Wasser mit Natronhydrat destilliert 0,023 g Stickstoff = 7,66 % (die Theorie verlangt 7,57 %). Dieselbe Menge Ammoniumbiurat gab bei 36—42° mit Magnesia 0,0208 g in 45 Minuten, in 1¼ Stunde 0,0219 g Stickstoff, mit Kalkhydrat bei 33—35° 0,222 g Stickstoff. Wurde das Urat vorher mit verdünnter Salzsäure behandelt, so erhielt man mit Magnesia 0,0226 g Stickstoff = 7,55 %. Bei einer solchen Behandlung würde man jedoch Gefahr laufen, etwa vorhandenen Harnstoff zu spalten. Für die Bestimmung des Ammoniaks im Harn ist daher die Destillation mit Kalk bei niedriger Temperatur am geeignetsten, wobei ein Fehler von höchstens 3,6 % des Ammoniakstickstoffs im Urat gemacht würde. — Der Bestimmung des Ammoniaks in Mono-, Di- und Trimethylamin steht die Schwierigkeit entgegen, das Ammoniak abzudestillieren, ohne die flüchtigen Amine mit überzutreiben; auch bei niedriger Temperatur unter vermindertem Druck gelang dies nicht. — Über die Zersetzbarkeit des Magnesiumammoniumphosphats durch Mag-

nesia hat Verf. folgende Versuche angestellt: 10 ccm einer mit Salzsäure hergestellten Lösung lieferten beim Destillieren mit Natronlauge 10,8 mg Stickstoff. 20 ccm derselben Lösung wurden mit Magnesia versetzt und 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur unterhalb 15° damit in Berührung gelassen, dann auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. 50 ccm vom Filtrat gaben mit Natronlauge destilliert 5,4 mg Stickstoff. Es waren also nur 50% des Phosphats ausgefällt worden. Wenn man daher sofort nach dem Zusatz der Magnesia destilliert, so ist wahrscheinlich die Gesamtmenge des Ammoniaks noch in Lösung. Auch ergibt sich aus dem Versuch, daß sich trotz des Überschusses an Magnesia kein Trimagnesiumphosphat gebildet hatte. Zum Lösen des Phosphats genügt der Zusatz auch einer schwachen Säure. Beim Destillieren einer mit Essigsäure versetzten Lösung mit Magnesia wurde erhalten: bei gewöhnlichem Druck 4,80% Stickstoff, unter vermindertem Druck bei 85° 4,76%, bei 70—72° 4,06%, bei 59—61° 3,2%, bei 46—48° 0,0% Stickstoff.

G. Sonntag.

G. Beilhache: Über die volumetrische Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Eisenoxydulsulfat. (Bull. Soc. Chim. Paris 1904, [3] **31**, 843—846; Chem. Centralbl. 1904 II, 671—672.) — Beim Gebrauch des üblichen 250 ccm-Kolbens, dessen Kautschukstopfen einen auf den Boden reichenden Tropftrichter und ein mit dem Stopfen endigendes, am oberen Ende fein ausgezogenes Glasrohr trägt, kommt es, namentlich bei längerer Kochdauer, leicht vor, daß sich die Flüssigkeit so weit konzentriert, daß Ferrisulfat auskrystallisiert. Zur Beseitigung dieses Übelstandes hat Verf. das ausgezogene Röhrchen durch eine gläserne Kühlschlange ersetzt, die sich in 5 Windungen um die Trichterröhre legt. An das obere Ende der letzten Windung ist ein 3—4 mm weites Röhrchen angeschmolzen, welches nach einer scharfen Biegung 7—8 cm an der Schlange herabläuft und, von neuem aufsteigend, in eine kleine Trichterkugel endigt, in welcher sich etwas Quecksilber befindet. Während das Gas aus dieser Trichteröffnung leicht zu entweichen vermag, kann umgekehrt Luft nur dann eindringen, wenn sich im Kolben ein Vakuum von mehr als 70 mm bilden sollte. Ferner kann eine Konzentration der Flüssigkeit während des Kochens nicht mehr eintreten. — Man bringt in den im Sandbade stehenden Kolben 50 ccm titrierter Ferrosulfatlösung (110 g Ferrosulfat und 75 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu 1 Liter aufgefüllt) und 30 ccm Schwefelsäure, setzt den Stopfen mit Tropftrichter und Kühlschlange auf und läßt, während die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, durch den Tropftrichter langsam 20 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat in den Kolben einfließen. Hierauf bringt man 10 ccm der zu untersuchenden Nitratlösung in den Kolben, schließt den Hahn, bevor der Trichter völlig leer gelaufen ist, und spült den Apparat zweimal mit je 5 ccm Natriumbikarbonatlösung nach. Nach beendigter Gasentwickelung füllt man den Kolben mit siedendem destilliertem Wasser an, läßt erkalten, ergänzt das Volumen und titriert 200 ccm mittels einer 1,785%-igen Kaliumchromatlösung. Das Verfahren ist besonders geeignet für die Untersuchung von Salpeter und Dünger.

C. A. Neufeld.

Albert Neumann: Neue Farbenreaktionen der Zucker. (Berl. klin. Wochenschr. 1904, **41**, 1073—1074.) — Verf. benutzte eine Abänderung der Phloroglucinprobe, welche darin besteht, daß statt Wasser und Salzsäure Alkohol oder Eisessig und Salzsäure zu gleichen Teilen angewendet wird, wodurch das Ausfallen des Farbstoffs verhindert und die Reaktion bedeutend verschärft wird. — Um zu einer Unterscheidung der Zuckerarten durch die entstehenden Farben zu gelangen, verfährt Verf. folgendermaßen: 10 Tropfen der zu prüfenden wässerigen Zuckerlösung werden in einem weiten Reagensglase mit 5 ccm Eisessig und einigen Tropfen einer etwa 5%-igen Orcinlösung versetzt, und die Mischung zum Sieden erhitzt. Dann läßt man tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Schwefelsäure zufließen bis nach

dem Schütteln ein recht deutlicher Farbenton bestehen bleibt. Dieser Endpunkt wird durch 40 bis 50 Tropfen erreicht; mehr als 50 Tropfen sind unnötig und schädlich. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff spektroskopisch untersucht. Ist die Flüssigkeit zu stark gefärbt, so kann man sie in allen Fällen mit Eisessig verdünnen, ohne daß sich die Farbe ändert; Zusatz von viel Alkohol oder Wasser kann erhebliche Änderungen hervorrufen. Verf. stellt folgende Tabelle auf:

	Zuckerart	Farbe	Absorptionsstreifen	Verhalten gegen Alkohol oder Wasser
a	Arabinose	violettrot	rechts von D; bedeckt Gelb und Gelbgrün	unverändert
b	Xylose	warm: violettblau, kalt: blau	1. rechts von C im Orange, 2. wie bei a, jedoch schwächer. Beim Stehen nimmt 1 an Intensität zu, 2 ab	desgl.
c	Glykuronsäure	warm: grün kalt: grünblau	links von C im Rot, das ganze Spektrum ist beschattet	durch Alkohol oder Wasser rötlich
d	Glykose	braunrot	rechts von B im Grün, sodaß vor dem Streifen noch Grün, hinter ihm Blau und Violett zu sehen sind	unverändert
e	Fruktose	warm: braun kalt: gelbbraun	1. links von C im Rot wie bei c, 2. Verdunkelung beginnend wie bei d bis zum Schluß des Spektrums	durch Alkohol oder Wasser gelbgrün

G. Sonntag.

E. Schulze: Über die Bestimmung des Lecithins in den Pflanzen. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 751—752.) — Weirich und Ortlieb (**Z.** 1905, **9**, 110) bemerken in ihrer Arbeit über die Bestimmung des Lecithins in Traubenkernen und Wein, daß im Gegensatz zu Schulze auch in den Äther-Petrolätherauszügen Lecithin enthalten sei. Verf. bemerkt hierzu, daß er stets zur Lecithinbestimmung das ätherische und alkoholische Extrakt verwende; die Äußerungen der genannten Autoren müßten daher auf einem Irrtum beruhen. Was die Lecithinbestimmung in Pflanzenteilen anbelangt, so ist hervorzuheben, daß tatsächlich die Ätherextraktion allein nicht genügt, um alles Lecithin in Lösung zu bringen. Der bei der Ätherextraktion verbleibende Rückstand enthält noch Lecithin in einer lockeren Verbindung mit Eiweiß oder einer anderen Substanz, die erst durch Behandeln mit heißem Alkohol gespalten wird, wodurch das Lecithin in Lösung gebracht werden kann. Eingehende Versuche haben ergeben, daß Alkohol andere organische Phosphorverbindungen, wie z. B. Nuklein, Nukleinsäuren, Anhydrooxymethylendiphosphorsäure etc. außer Lecithin nicht in Lösung bringt. Immerhin aber wird die Lecithinphosphorsäure-Bestimmung am einwurffreisten sein, wenn für dieselbe neben dem Ätherextrakt nur der in Äther lösliche Teil des beim Eintrocknen des Alkoholextraktes verbleibenden Rückstandes verwendet wird. Bezüglich der Extraktionstemperatur bemerkt Verf., daß bisher der sichere Nachweis, es werde bei Temperaturen über 60° das Lecithin teilweise in Äther unlöslich, nicht erbracht ist; da nun andererseits die Behandlung mit heißem Alkohol den Zweck hat, die schon oben erwähnten Lecithinverbindungen zu zerlegen, Versuche aber darüber nicht vorliegen, ob dies bei 50—60° erreicht wird,

so kann die Vorschrift, daß die Extraktionstemperatur nicht über 60° hinausgehen soll, nicht als genügend begründet angesehen werden. Für die Lecithinbestimmung sind die Pflanzenteile auf das Feinste zu zerreiben und zu trocknen und ist nur reiner, wasserfreier Äther anzuwenden. Lecithinpräparate hinterlassen beim Aufnehmen mit Weingeist häufig eine kleine Menge eines schwerlöslichen, etwa 3% Phosphor enthaltenden Rückstandes, der in Äther leicht löslich ist. Analysenfehler werden hierdurch nicht veranlaßt. — Da die im Pflanzen- und Tierkörper vorhandenen Lecithine ein Gemenge zu sein scheinen, so empfiehlt es sich nicht, die gefundenen Phosphorwerte mit Benutzung der Faktoren 3,81 oder 3,94 auf bestimmte Lecithine umzurechnen. Unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten erachtet Verf. es für zweckmäßig, neben der Berechnung auf Lecithine die Menge des in organischer Verbindung enthaltenen Phosphors auf Trockensubstanz bezogen anzugeben. *J. Mayrhofer.*

G. Griggi: Indikatorreaktive bei der quantitativen Bestimmung der Glykose mit der Fehling'schen Lösung. (Boll. Chim. Farm. 1904, **43**, 565—567.) — Das Reaktiv von Bach (Compt. rend. 1899, **128**, 363) sogen. Formaldoxim, CH_2NOH, das in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen sich violett färbt, ist ein höchst geeigneter und empfindlicher Indikator für Fehling'sche Lösung. Zu seiner Darstellung fügt Verf. zu einer Lösung von 6,95 g Hydroxylaminchlorhydrat in kaltem Wasser 5,6 g reines, in Wasser gelöstes Ätzkali und 2,9 g Formaldehyd (= 7,25 ccm wässeriger 40%-iger Formaldehydlösung) und füllt mit destilliertem Wasser zu 100 ccm auf. *W. Roth.*

Pio Berti: Bromkalium als Indikator bei der Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **21**, 1234—1236.) — Um bei der Titration von gefärbten Zuckerlösungen mit Fehling'scher Lösung den Endpunkt der Reaktion genau erkennen zu können, schlägt Verf. vor, einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Bromkaliumkrystall zu bringen, dann einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen. War noch Kupfer vorhanden, so entsteht eine dunkelviolette Färbung, während ein mit reinem Wasser befeuchteter Bromkaliumkrystall durch konzentrierte Schwefelsäure gelb wird. *G. Sonntag.*

M. Buisson: Glykose und Fruktose, ihre Bestimmung. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **21**, 1233—1234.) — Verf. bestätigt die Bemerkung Remy's, daß man bei der Berechnung das Drehungsvermögen der Fruktose in saurer Lösung einsetzen muß. Der Wert $\frac{a\,l}{V}$ für Fruktose in wässeriger Lösung ist — 9,3584, in salzsaurer Lösung — 10,0193. Für die Glykose ist $\frac{a\,l}{V} =$ + 4,8887. 16,29 g Saccharose geben 17,15 g Invertzucker von der Linksdrehung 44°. Setzt man diese Werte in die Biot'sche Formel ein, so erhält man im ersten Falle Glykose $= \frac{(9{,}3584 \times 17{,}15) - 44{,}0}{9{,}3584 + 4{,}8887} = 8{,}176$; Fruktose $= \frac{(4{,}8887 \times 17{,}15) + 44{,}0}{9{,}3584 + 4{,}8887} = 8{,}974$. Im zweiten Falle ergibt sich Glykose $= \frac{(10{,}0193 \times 17{,}15) - 44{,}0}{10{,}0103 + 4{,}8887} = 8{,}575$; Fruktose $= \frac{(4{,}8887 \times 17{,}15) + 44{,}0}{10{,}0193 + 4{,}8887} = 8{,}575$. Im ersten Falle wird also zuviel Fruktose gefunden, während im zweiten Falle das richtige Resultat, gleiche Teile Glykose und Fruktose erhalten werden. Bei Benutzung der Clerget'schen Formel muß also das Rotationsvermögen der Fruktose in saurer Lösung in die Rechnung gesetzt werden. *G. Sonntag.*

Emile Rémy: Analyse eines Gemisches von Saccharose, Glykose und Fruktose. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 116—117.) — Verf.

kommt nochmals auf den von ihm behandelten Gegenstand (Z. 1904, 8, 556) und die Notiz Buisson's (vergl. das vorstehende Referat) zurück. Er faßt seine Vorschläge folgendermaßen zusammen: Man muß bei der Berechnung die Drehung der neutralen Fruktose einsetzen, wenn man sich auf die Polarisationswerte einer neutralen Lösung stützt und die Drehung der sauren Fruktose, wenn man eine saure Lösung polarisiert hat. Die Clerget'sche Formel ist nicht richtig für die Analyse eines Gemisches von Saccharose, Glykose und Fruktose, wenn die Fruktose in dem Gemisch (es handelt sich nicht um durch Inversion der Saccharose gebildete Fruktose) nicht dasselbe Drehungsvermögen besitzt in rein wässeriger wie in saurer Lösung, denn die Clerget'sche Formel beruht darauf, daß die beiden reduzierenden Körper vor und nach der Inversion das gleiche Drehungsvermögen haben. *G. Sonntag.*

Utz: Reduktion von Methylenblau durch Kohlenhydrate. (Apoth.-Ztg. 1904, **19**, 784.) — Verf. hat bereits früher festgestellt, daß den Kohlenhydraten im allgemeinen die Eigenschaft zukommt, Methylenblau zu reduzieren (Z. 1904, 7, 100; vergl. auch Z. 1902, **5**, 1113); Glykose, Milchzucker, Dextrin, Stärke, Cellulose und Gummi arabicum entfärben Methylenblau. Eine Ausnahme macht nur die Saccharose. Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt: In einem Reagensglas werden 10 ccm der Kohlenhydratlösung mit etwa 10 Tropfen Methylenblaulösung und 0,5 ccm $^1/_4$ N.-Natronlauge versetzt und die Mischung im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Entfärbung beginnt am Boden des Reagensglases, und steigt allmählich zur Oberfläche der Flüssigkeit auf. Hier bleibt vielfach ein 1—2 mm breiter blauer oder blaugrüner Rand bestehen. Schüttelt man die entfärbte Flüssigkeit mit Luft, so färbt sie sich rasch wieder blau, entfärbt sich jedoch wieder in ganz kurzer Zeit. Diese Erscheinungen kann man oft wiederholen, nur muß man von Zeit zu Zeit wieder erwärmen. Da Saccharose die Reaktion nicht gibt, kann man sie benutzen, um Saccharose von Milch- oder Traubenzucker zu unterscheiden. Dagegen ist sie nicht geeignet zum Nachweis von Saccharose in Milchzucker. Die Flüssigkeit wird nicht entfärbt, wenn die Mischung größere Mengen von Saccharose (30 %) enthält. Bei einem Gehalt von 20 % Saccharose in Milchzucker tritt die Reaktion ebenso gut auf wie bei reinem Milchzucker. Ein etwaiger Zusatz von Gummi arabicum zu Tragant würde sich jedoch durch Entfärbung einer Methylenblaulösung verraten. *G. Sonntag.*

Ezio Comanducci: Über eine neue Reaktion der Ameisensäure. (Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli 1904; Sep.-Abdruck.) — Zum Nachweis von Ameisensäure, z. B. in Methylalkohol, Formalin, Glycerin und Essigsäure, verdünnt man 2,5 ccm der betreffenden Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt 15 Tropfen einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung — 5 g in 5 ccm destilliertem Wasser — hinzu, schüttelt durch und erwärmt etwas. Bei Gegenwart von Ameisensäure, selbst in Mengen von nur 1 %, tritt eine gelbrote Färbung auf. *W. Roth.*

T. C. N. Broeksmit: Die Jodoformreaktion auf Citronensäure. (Pharm. Weekblad **41**, 401—404 und 611—613; Chem. Centralbl. 1904, I, 1671 u. II, 672.) — Zum Nachweis von Citronensäure in wässeriger Lösung erwärmt man die Lösung mit Kaliumpermanganat, macht sie ammoniakalisch und versetzt sie mit Jodtinktur, worauf Ausscheidung von Jodoform erfolgt. Liegt ein Gemisch von Citronensäure mit anderen Stoffen vor, so empfiehlt es sich, die Citronensäure zunächst durch Ammoniak, Baryumchlorid und 90 %-igen Alkohol als Baryumcitrat auszufällen; der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, mit verdünnter Essigsäure gekocht und die entstandene Lösung wie angegeben geprüft. — Das Verfahren hat sich mit Erfolg zum Nachweis von Citronensäure in Migränin, in Milch, im Saft von Citrus Aurantium und in Tamarinde verwenden lassen. *G. Sonntag.*

Maurice Nicloux: Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn Landsberg: Über den Alkoholgehalt tierischer Organe. (Zeitschr. physiol. Chem. 1905, **43**, 476.) — Landsberg (Zeitschr. physiol. Chem. 1904, **41**, 505) hatte bei der Bestimmung kleiner Mengen Alkohol nach dem Verfahren des Verf's. mancherlei Ausstellungen gegen die Methode erhoben. Verf. gibt nun zu, daß das Prinzip dieses Verfahrens, Oxydation des Alkohols durch Kalibichromat uud Schwefelsäure zwar nicht von ihm herrühre, jedoch sei er der erste gewesen, der darauf aufmerksam gemacht habe, daß der Übergang der grünblauen Farbe des Chromsalzes in eine grüngelbe sehr scharf sei und dieser Farbenumschlag daher bei quantitativen Bestimmungen als Indikator benutzt werden könne. Wenn die Landsberg'schen Zahlen nicht völlig mit den von ihm gefundenen übereinstimmten, so komme dies daher, daß nicht dieselbe grüngelbe Nuance als Endreaktion angenommen sei. *Max Müller.*

Th. Schneider: Ein neuer Veraschungsapparat. — (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 781.) — Als Ersatz für Muffelöfen und zum Verjagen von Ammonsalzen empfiehlt Verf. eine kleine Abänderung des Bunsen'schen Verbrennungsofens. Die Seitenkacheln werden verkehrt eingelegt, sodaß die Zapfen nach der Innenseite des Ofens gerichtet sind, in dem dadurch entstandenen Hohlraum liegt auf diesen Zapfen eine aus Asbest mit Drahtnetzeinlage hergestellte, halbcylindrisch gebogene Rinne, deren Querdurchmesser etwa 9 cm beträgt und zur Aufnahme kleinerer Schalen u. s. w. dient. Nach oben kann man den Ofen mit Glaser'schen Deckkacheln abdecken, um die Wärme zusammenzuhalten. Zweckmäßig ist es, die Längskanten der Rinne einige Zentimeter einzuschlitzen, sodaß die Deckkacheln sich genau in die entstehende Spalte einsetzen lassen. Bei Veraschungen wird zunächst bei offener Rinne erhitzt, bis Verkohlung eingetreten ist; erst dann werden die Deckkacheln aufgesetzt und die Hitze langsam gesteigert. Die Veraschung kann in den meisten Fällen bei eben sichtbarer dunkler Rotglut zu Ende geführt werden. Ein Vorzug dieser Anordnung liegt darin, daß gleichzeitig unter gleichartigen Bedingungen eine größere Anzahl von Analysen ausgeführt werden kann. *J. Mayrhofer.*

A. Neumann: Nachträge zur Säuregemisch-Veraschung und zu den an diese angeknüpften Bestimmungsmethoden. (Zeitschr. physiol. Chem. 1904, **43**, 32—36.) — 1. Säuregemisch-Veraschung. An Stelle des in der ersten Mitteilung (**Z.** 1903, **6**, 892) empfohlenen gewöhnlichen Tropftrichters eignet sich besser ein solcher mit gebogenem Abflußrohre. — Milch konzentriert man vor dem Zusatze der Schwefel-Salpetersäure zweckmäßig in der Weise, daß man sie in dem Veraschungskolben mit dem vierten Teil starker Salpetersäure mischt und auf einem Babo-Blech mit starker Flamme eindampft. — Die Veraschung mit dem Säuregemisch ist mit kleiner Flamme vorzunehmen; erst am Schlusse ist es zweckmäßig, die Hitze zu steigern. — 2. Bezüglich der vom Verf. mitgeteilten Verbesserungen der an die Säuregemisch-Veraschung angeknüpften Methoden der Bestimmung des Eisens, der Phosphorsäure und der Salzsäure sei auf das Original verwiesen. *A. Hebebrand.*

A. Neumann und **J. Meinertz:** Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumperoxyd. (Zeitschr. physiol. Chem. 1904, **43**, 37—40.) — Das Verfahren der Schwefelbestimmung von Hoehnel-Glaser in der v. Asbóth'schen Modifikation, welches bei der Untersuchung animalischer Substanzen vielfach angewandt wird, hat den Nachteil, daß die Veraschung zu lange dauert. Die Verff. haben die Methode etwas abgeändert und verfahren wie folgt: Man vermengt 1 g Substanz mit 5 g Kaliumnatriumkarbonat und 2,5 g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel von etwa 100 ccm Inhalt und erhitzt über einer kleinen Gasflamme (die Verwendung einer Spirituslampe ist nicht nötig!) etwa 1 Stunde lang, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung setzt man dann wieder 2,5 g Peroxyd hinzu

und erwärmt nochmals mit kleiner Flamme etwa 1 Stunde lang, bis die Hauptmenge des Tiegelinhalts verflüssigt ist, worauf man die Flamme entfernt, nochmals 2 g Peroxyd zufügt und $^1/_4$ Stunde lang bei allmählich verstärkter Flamme glüht. Alsdann ist völlige Verflüssigung eingetreten. Während der Veraschung bleibt der Tiegel bedeckt. Nach dem Erwärmen des erkalteten und in Wasser gelösten Tiegelinhalts mit bromhaltiger Salzsäure wird die Schwefelsäure in üblicher Weise gefällt. Kasein gab, nach dieser Methode verbrannt, 0,7374—0,7411 % Schwefel, Hornspäne 2,938 und 2,940 %. *A. Hebebrand.*

E. Pozzi-Escot: Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen. (Rev. gén. Chim. pure et appl. 1904, **7**, 240—241; Chem. Centralbl. 1904, II, 62.) — Verf. wendet zur Oxydation nascierendes Chromylchlorid an. Etwa 1 g der Substanz wird in einem Kolben von 500 ccm Inhalt mit der 10- bis 15-fachen Menge reiner, trockener Chromsäure und 20 bis 25 ccm möglichst konzentrierter Salzsäure einige Minuten kräftig zusammengeschüttelt, und dann 20 bis 30 Minuten stehen gelassen. Nachdem man den Kolben mit einem Rückflußkühler versehen hat, erhitzt man zum Sieden. Nach 10 Minuten muß noch unreduzierte Chromsäure bleiben; die Oxydation ist dann vollständig und aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt. Bei Anwendung von reinem Chromylchlorid löst man etwa 1 g der Substanz in wenig Eisessig, fügt etwa 15 g Chromylchlorid zu und erhitzt auf dem Wasserbade erst bei 50°, hierauf eine halbe Stunde zum Sieden, indem man einige ccm konzentrierter Salzsäure zusetzt. In beiden Fällen reduziert man die verbleibende Chromsäure durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol, gießt die grüne Lösung in 500 ccm Wasser und fügt Baryumchlorid hinzu. *G. Sonntag.*

Fery's neues Refraktometer (The Oil and Colourman's Journal, 1904, 287). — Wie bei dem alten Refraktometer Fery's kommt auch bei dem neuen Modell die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Hohlprisma aus Glas, das zwischen den zwei aufeinander zu gerichteten Fernrohren eines Spektrometers ohne Teilkreis

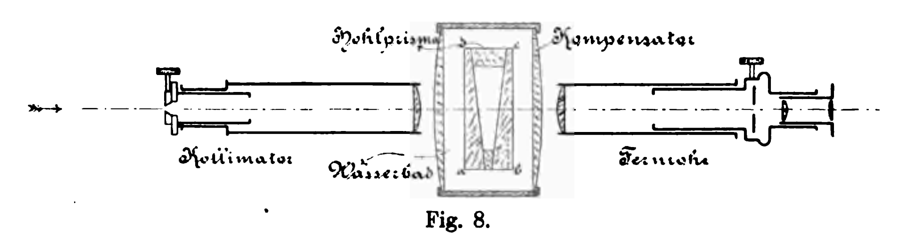


Fig. 8.

angeordnet ist. Das aus dem Kollimator tretende Licht wird durch das Hohlprisma verschieden stark abgelenkt, je nach dem Brechungsindex der eingefüllten Substanz. Diese Ablenkung muß durch eine weitere optische Vorrichtung wieder aufgehoben werden, damit das Lichtbüschel überhaupt in das Fernrohr eintreten kann. Die Kompensation der Ablenkung erfolgt durch die Prismenwirkung zweier horizontal verschiebbaren Plankonvexlinsen, und eben diese Verschiebung wird zur Messung des Brechungsindex benutzt. Man liest den Betrag der Verschiebung an einer Teilung mit Nonius ab, aber nicht in Millimetern, sondern die Teilung gibt direkt den Brechungsindex der Substanz an, mit der das Hohlprisma gefüllt ist. Natürlich muß Natrium-Licht verwendet werden, sonst würde man ein farbiges Spaltbild im Fernrohr sehen. Wie die Figur 8 zeigt, hat das Hohlprisma abdc keine planparallelen, sondern prismatische Wände, dadurch wird die Ablenkung, die durch die Plankonvexlinsen zu kompensieren ist, immer nur gleich der Differenz der Ablenkung eines Glasprismas und eines Öl-

prismas von gleichem Winkel. Das Hohlprisma ist von einem Wasserbade umgeben, dessen Wände durch die erwähnten Plankonvexlinsen gebildet werden. Das Wasserbad kann durch eine am Apparat fest angebrachte einfache, um nicht zu sagen primitive Vorrichtung geheizt werden. Der Übergang der Wärme vom Wasser durch die schlecht leitenden Glasprismen in die zu heizende Substanz wird sich natürlich nur allmählich vollziehen. Wer damit vertraut ist, wie langsam in einer zähen Flüssigkeit, wie Öl, sich die Wärme durch Konvektion verbreitet, und wie lange es dauert, ehe eine solche Flüssigkeitsmenge optisch homogen wird, wenn man nicht ein energisch betriebenes Rückwerk anwendet, dem muß die hier angewandte Methode der Temperierung bedenklich erscheinen. — Als Gegenbeispiel möge nur an das Butterrefraktometer oder das Refraktometer nach Abbe erinnert werden, bei denen die Flüssigkeit als dünne Schicht von etwa $^1/_6$ mm Dicke zwischen geheizten Metall- und Glasflächen sich befindet und erfahrungsgemäß binnen wenigen Minuten die Temperatur des Apparates annimmt; dagegen muß z. B. Carvakrol von syrupartiger Konsistenz in Fery's Apparat mehrere Stunden stehen, bevor der Temperaturausgleich erfolgt ist.

Fig. 9.

Die Ablesung des Brechungsindex an der Teilung mit Hilfe eines Nonius ist nicht so einfach, als man es erwarten könnte. In Figur 9 gibt die untere Teilung den Brechungsindex in den Intervallen 1,3900, 1,3925, 1,3950, 1,3975 etc. an. Die obere Teilung, der Nonius, liefert Einheiten der 4. Dezimale, die zu der vom Nullstrich des Nonius angezeigten Ablesung hinzuzuzählen sind. Es wird z. B. in der Figur abzulesen sein: 1,3925 + 0,0004 (da der 4. Teilstrich des Nonius mit einem Striche der unteren Teilung zusammenfällt) = 1,3929. Die Skala reicht von $n_D = 1{,}33$ bis 1,53; um höher brechende Substanzen zu untersuchen, muß man eine Verstellung des Nullpunktes der Skala vornehmen, und dann die abgelesenen Werte um einen entsprechenden Betrag erhöhen. So kommt man bis zu $n_D = 1{,}663$. Dieses Verfahren, um höher brechende Substanzen zu messen, ist für wissenschaftliche Untersuchungen jedenfalls unbedenklich, es dürfte aber im praktischen Laboratorium eine unwillkommene Erschwerung der Benutzung von Fery's Refraktometer zur Folge haben. — Der Apparat wird von der Firma Ph. Pellin, Paris, fabriziert. (Preis 400 M.) *F. Löwe.*

John Simpson Ford: Ein verbessertes Polarimeterrohr zur fortlaufenden Beobachtung. (Analyst 1904, **29**, 281—282; vergl. Z. 1905, **9**, 375.) — Hinsichtlich dieser Veröffentlichung macht Herr Prof. Dr. R. Frühling darauf aufmerksam, daß die von Verf. beschriebenen Röhren bereits seit 15 Jahren als Pellet'sche Durchlaufröhren in Zuckerfabrikslaboratorien in Gebrauch seien. *Redaktion.*

A. Démichel: Dichtebestimmung mit dem Aräometer von Fahrenheit. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 226—230.)

M. Scholtz: Zur Einstellung der Normallösungen. (Arch. Pharm. 1904, **242**, 575—579.)

E. Blank: Destillierapparat zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 406.)

Carl Meyer: Eine Voll- und Meßpipette. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 665.)

Henri Vigreux: Excelsior-Kühler und Excelsior-Destillationsaufsatz. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 686.)

Th. Gray und **J. G. Robertson**: Ein Vergleich zwischen verschiedenen Arten von Kalorimetern. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, **23**, 704—707.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

Albert Schöne: Die Mikroorganismen in den Säften der Zuckerfabriken. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1904, **41**, 1060—1090.) — Die Bakterienflora der Säfte ist in der Weise verschieden, daß die Diffusionssäfte neben sporenbildenden Stäbchen vor allem schleimbildende Kokken, coliartige Stäbchen und indifferente Organismen enthalten, während die Säfte nach der Scheidung fast ausschließlich sporentragende Stäbchen enthalten. Verf. teilt die in normalen Säften vorkommenden Mikroorganismen ein in folgende Gruppen: Leuconostoc und andere schleimbildende Kokken, coliartige Bakterien, Bac. mesentericus- und Bac. subtilisartige Bacillen, indifferente und zufällige Organismen. In den Diffusionssäften wurden Leuconostoc mesenterioides gefunden, ferner zwei schleimbildende, dem Leuconostoc nahestehende Kokken und ein schleimbildendes Kurzstäbchen. Außerdem sind in den Diffusionssäften Stäbchen vorhanden, welche der Gruppe der Coli-Bakterien angehören oder dieser sehr nahe stehen; sie wurden aber auch im Dicksaft und im Vakuum gefunden. Verf. beschreibt vier derartige Bakterien und weist auf die Wichtigkeit dieser Mikroben hin, die thermophil sind und Zucker unter Gasentwickelung und Bildung von Säuren, besonders von Bernsteinsäure und Milchsäure energisch angreifen. Von den Bac. mesentericus- und Bac. subtilis-artigen Bacillen sind vor allem Clostridium gelatinosum Laxa gefunden, ferner Bac. mesentericus fuscus und Bac. subtilis. Von indifferenten und zufälligen Organismen finden sich verschiedene Kokken, vereinzelte Sarcinen und Hefearten. In seiner Schlußbetrachtung hebt Verf. die Tatsache hervor, daß die Diffusionssäfte von zum Teil ungeheuren Mengen von Mikroorganismen bevölkert sind. Der Leuconostoc ist bisher nur in Zuckerfabrikssäften gefunden worden. Wie er in die Fabriken gelangt, weiß man nicht, wahrscheinlich aus dem Erdboden, wie die meisten der übrigen in den Säften vorkommenden Mikroben; ist er einmal vorhanden, so ist er schwer ausrottbar. Die Art der Schädigung, welche die Mikroorganismen verursachen, beruht hauptsächlich auf der Umwandlung des Zuckers in Gallerte und Schleim, der Bildung von Säuren und dem Vermögen, die Saccharose durch Inversion anzugreifen.

G. Sonntag.

Em. Bourquelot: Über die Zusammensetzung von zwei Rohzuckern von der Indischen Grenze. (Journ. Pharm. Chim. 1904, [6,] **20**, 193—194.) — Die Rohzucker stellten Brote von brauner Farbe im Gewicht von 0,5—1 kg dar. Die eine Probe war aus Kokosnußmilch, die andere aus dem Saft von Borassus flabelliformis hergestellt. Die Analysen, aus denen hervorgeht, daß es sich bei beiden um unreine Saccharose handelte, ergaben.

Zucker von	Saccharose	Reduzierender Zucker	Wasser	Asche
Cocos nucifera . . .	74,95	1,99	8,03	4,73 %
Borassus flabelliformis	79,12	2,40	9,15	3,20 „

G. Sonntag.

A. Herzfeld: Schlußbericht über die Lagerungsversuche mit Rohrzucker. (Zeitschr. Ver.-Deutsch-Zuckerind. 1904, **41**, 945—955.) — Der Bericht enthält die Erdergebnisse eines der Versuche, der bei Veröffentlichung des Hauptberichts (**Z.** 1904, **7**, 700) noch nicht beendigt war, und die Schlußresultate der übrigen. In mehreren Fällen, bei der Lagerung in Haufen, bei ursprünglich alkalischen Proben war die alkalische Reaktion gegen Phenolphtalein in die sauere umgeschlagen. Mit wenigen Ausnahmen war eine Zunahme des Reduktionsvermögens aufgetreten. Alle eingelagerten Zuckermengen sind bei Beginn und am Schluß des Versuchs gewogen, ebenso die in der Zwischenzeit gewonnenen Proben. Es hat sich ergeben, daß viele Rohzucker beim Lagern sowohl in Haufen, wie in Säcken an Gewicht zunehmen. Die Ursache ist wahrscheinlich in einer Wasseranziehung aus der Luft zu suchen; mit Hilfe der Analyse war dies jedoch nicht nachzuweisen, weil es

nicht möglich war, hierfür genügend gute Durchschnittsproben zu entnehmen und weil in den meisten Fällen die Gewichtsunterschiede zu gering waren, als daß man sie analytisch hätte kontrollieren können. *G. Sonntag.*

Felix Ehrlich: Über den optisch aktiven Nichtzucker, das Isoleucin. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1904, **41**, 775—803 u. 944.) — Verf. gibt eine ausführliche Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des Isoleucins (Z. 1904, **7**, 698) und seiner Verbindungen. Das d-Isoleucin, aus Strontianmelasseschlempe gewonnen, krystallisiert aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung in glänzenden Blättchen, bei langsamem Auskrystallisieren in zentimeterlangen dünnen Stäbchen und Täfelchen von rhombischem Habitus mit teils abgestumpften, teils an einer Seite keilförmig zugespitzten Ecken, alkohol- und wasserfrei. Die Krystalle besitzen ein äußerst geringes spez. Gew. und zeigen stark elektrische Eigenschaften. Das Isoleucin schmilzt bei 280° und löst sich bei 15° in 25,84 Teilen Wasser; in absolutem Methyl- und Äthylalkohol ist es in der Kälte unlöslich, sein Geschmack ist adstringierend, bitter. Die spez. Drehung des Isoleucins ist in wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = + 9,74^0$, in 20%-iger Salzsäure $= + 36,8^0$, in schwach alkalischer Lösung $= + 11,09^0$. Die Bleisalze sind stark linksdrehend. Von den Salzen des Isoleucins ist besonders charakteristisch das Kupfersalz, das sich in Wasser und sehr leicht mit dunkelblauer Farbe in Methyl- und Benzylalkohol löst. In heißem Acetessigester und heißem Benzaldehyd löst es sich mit grüner Farbe, wobei offenbar Reaktionen stattfinden. Kocht man Isoleucinkupfer mit Glycerin, so tritt schnell Lösung ein und es scheidet sich bald darauf Kupferoxydul aus; in Essigester, Aceton und allen übrigen Lösungsmitteln ist das Salz vollkommen unlöslich. — Der Beweis, daß das d-Isoleucin aus Strontianentzuckerungslaugen ein primäres Eiweißspaltungsprodukt ist, ließ sich in der Weise führen, daß es gelang, aus Blutfibrin nach der Verdauung mit Pankreassaft einen Körper zu isolieren, der in allen seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Isoleucin übereinstimmte. Auch aus anderen Eiweißstoffen hat Verf. Isoleucin gewonnen, sodaß anzunehmen ist, daß das d-Isoleucin ein in der Natur sehr verbreitendes konstantes Eiweißspaltungsprodukt ist, das stets mit dem l-Leucin zusammen bei der Hydrolyse der Proteide erhalten wird. Seiner Konstitution nach erweist es sich als eine neue, bisher noch chemisch unbekannte Aminokapronsäure. — In allen Fällen wurde Isoleucin neben Leucin gefunden; sie bilden Mischkrystalle, eine Trennung durch Umkrystallisieren gelingt daher nicht, sie wird aber durch die Kupfersalze ermöglicht. Nach den Untersuchungen wird angenommen, daß in dem Rohleucin der Strontianentzuckerungslaugen partiell racemisiertes Leucin (α-Aminoisobutylessigsäure) und d-Isoleucin zu ungefähr gleichen Teilen enthalten sind. Im Blutfibrin und in den übrigen untersuchten Eiweißstoffen scheint die Menge des Isoleucins gegenüber der des Leucins eine geringere zu sein. Die verschiedenen Rohleucine enthalten stets nur Leucin und Isoleucin. *G. Sonntag.*

J. Koslovski: Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Raffinade. (Westnik Sacch. Prom. 1903, No. 32 u. 33; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1904, **33**, 599 - 608.) — Um das Volumen eines Zuckerstückchens zu bestimmen, benutzt Verf. ein Pyknometerverfahren mit Quecksilber als Flüssigkeit. Er beschreibt ein hierfür konstruiertes Pyknometer und entwickelt die zur Berechnung erforderliche Formel. Das Verfahren gestattet, Raffinaden, welche die spezifischen Gewichte 1,290 und 1,292 besitzen, noch voneinander zu unterscheiden. Da die Schwankungen des spez. Gew. der Raffinaden bedeutend sind (1,330 bis 1,080), so ist eine Genauigkeit bis zur dritten Dezimale genügend. *G. Sonntag.*

Ivar Fogelberg: Über Bestimmung von Saccharose und Raffinose in Gegenwart von Dextrose und Invertzucker. (Deutsch. Zucker-Ind. 1904,

92, 761—766.) — Verf. hat vor einiger Zeit den Nachweis geführt (**Z.** 1905, **9**, 294), daß die Methode Grzybowski's zur Bestimmung von Saccharose, Raffinose, Glykose und Invertzucker mit zahlreichen Fehlerquellen behaftet ist. Bei den Versuchen, diese Fehler zu vermeiden, ist Verf. schließlich zu einer Methode gekommen, welche mit dem ursprünglichen Verfahren Grzybowski's nur noch das Kochen mit Baryt gemeinsam hat. Zunächst sind nach dieser Methode statt vier Polarisationen nur zwei auszuführen; denn, wie durch Versuche festgestellt wurde, werden Glykose und Invertzucker durch die Einwirkung des Baryts vollständig zerstört und es ist deshalb die Polarisation der ursprünglichen Lösung, wo diese Stoffe noch auf die Polarisation einwirken, nicht notwendig. Ferner wird die Neutralisierung des Baryts, nicht wie nach Grzybowski mit Natriumsulfat oder mit sauerem Kaliumsulfat ausgeführt, weil hierdurch ein starker Niederschlag entsteht, der auf das Volumen und also auch auf die Polarisation einwirken muß, sondern mit Essigsäure. Hierdurch wird der Baryt in lösliches Baryumacetat übergeführt, sodaß die Lösung von festen Bestandteilen frei ist und höchstens ein wenig trübe erscheint. Ein geringer Überschuß an Essigsäure, der sich bei dunklen Lösungen kaum vermeiden läßt, beeinflußt die Bestimmungen nicht. — Für die Entfärbung der meist dunkel gefärbten Lösungen, besonders der Melasselösungen, sowie der Zuckerlösungen mit größeren Mengen Invertzucker, die infolge der Zerstörung des letzteren durch den Baryt sehr dunkel werden, wird Chlorgas oder Chlorwasser benutzt. Für die direkte Polarisation kann man zur Entfärbung, falls es sich um weniger dunkle Lösungen handelt, auch Bleiessig verwenden, wobei man zweckmäßig nur wenige Kubikzentimeter nebst 1 Tropfen Tonerdehydrat benutzt. Große Mengen Bleiessig sind zu verwerfen, weil der dadurch entstehende starke Niederschlag die Verdünnung beeinflußt. — Die neue bezw. verbesserte Methode wird in folgender Weise ausgeführt: Man wägt von dem zu untersuchenden Körper je nach dessen Beschaffenheit das doppelte, ganze oder halbe Normalgewicht ab, gibt diese Menge in einen 200 ccm-Kolben, setzt 6—12 g Barythydrat hinzu ($BaO_2H_2 + 8\,H_2O$), füllt bis zu $^2/_3$ mit destilliertem Wasser und erwärmt 10—15 Minuten unter häufigem Schütteln im Wasserbade auf etwa 90°. Ist Invertzucker oder Glykose zugegen, so wird dieser zerstört und die Flüssigkeit färbt sich infolgedessen braun bis schwarz. Die Flüssigkeit wird nunmehr auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit soviel verdünnter Essigsäure versetzt, bis die Lösung etwas heller wird und deutlich sauere Reaktion zeigt und dann mit Chlorwasser bis zur Marke aufgefüllt. Entfärbt sich die Lösung hiernach genügend, so polarisiert man direkt, andernfalls aber gibt man 50 ccm in einen 100 ccm-Kolben, füllt mit Chlorwasser, dem man einen Tropfen Tonerdehydrat zusetzt, bis zur Marke auf und polarisiert. — Für die Inversionspolarisation werden 50 ccm der obigen Lösung in einem 100 ccm-Kolben mit 5 ccm starker Salzsäure nach Herzfeld invertiert, worauf man entweder mit Chlorwasser, falls die Lösung noch dunkel ist, oder mit Wasser auffüllt, filtriert und polarisiert. Aus den Polarisationszahlen berechnet sich der Gehalt an Zucker und Raffinose dann nach den bekannten Formeln:

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - J}{8{,}839} \text{ und } R = \frac{P - Z}{1{,}852}.$$

A. Oelker.

L. Nowakowski: Über die Entfärbung dünner Säfte zur Polarisation. (Deutsche Zuckerindustrie 1904, **29**, 582—586.) — Die Entfärbung der zur Polarisation bestimmten Lösungen ist bei der Raffinosebestimmung, sowie überhaupt bei der Inversionspolarisation von größter Wichtigkeit. Die Blutkohle ist für den genannten Zweck völlig unbrauchbar, während die Knochenkohle ebenfalls zu größeren oder kleineren Fehlern Veranlassung geben kann. Der Einfluß, welchen das letztere Entfärbungsmittel auf die direkte und die Inversionspolarisation ausübt, ist durch eine Reihe von Versuchen mit Raffinade, Raffinose und Melasse vom Verf. in folgender Weise festgestellt worden: Das zehnfache Normalgewicht an Raffinade wurde

mit Wasser zu 1000 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden je 50 ccm in 12 100 ccm-Kölbchen hineingegeben, die mit Wasser von 20° auf 100 ccm verdünnt und dann in ebensoviele 200 ccm-Kolben übergefüllt wurden, in welche man vorher 1—12 g Knochenkohlepulver hineingeschüttet hatte. Nach 1/2-stündigem Schütteln wurden die betreffenden Lösungen bei 20° polarisiert, wobei sich ergab, daß 1 g Knochenkohle im Durchschnitt aus 13,024 g in 100 ccm Wasser gelösten Zucker 0,5 g Saccharose absorbiert hatte. Die Inversionspolarisation war von der Knochenkohle unbeeinflußt geblieben. — In ungefähr derselben Weise ausgeführte Versuche mit Melasse ergaben im Durchschnitt eine Absorption von 0,33 g Saccharose durch die Knochenkohle, während diese auf die Inversionspolarisation auch hier ohne Einfluß blieb, was insofern auffällig war, als in der Melasse 2,9 % Raffinose nach der Formel von Herzfeld gefunden wurden, die nach den Angaben von Reinhardt und Wiske einen starken Einfluß auf die Linksdrehung hätten ausüben müssen. Es mußte hiernach angenommen werden, daß die untersuchte Melasse keine Raffinose, sondern andere rechtsdrehende Zucker enthielt. Um hierüber Aufklärung zu schaffen, wurde nun eine reine Raffinose, die sich unter dem Einfluß von Salzsäure (1,19 spez. Gew.) in d-Fruktose und Melibiose zersetzt, wobei letztere weiter in d-Glykose und Galaktose umgewandelt wird, nach der Inversion in gleicher Weise wie vorher die Raffinade und Melasse mit Kochenkohle behandelt. Die Polarisation der einzelnen Lösungen ergab, daß die Rechtspolarisation der invertierten Lösung durch 1 g Knochenkohle um 0,45° erniedrigt wurde, was in der Analyse einem Fehler von 0,47 % entspricht. — Schließlich wurde noch durch analoge Versuche der Einfluß der Knochenkohle auf invertierte Separationsmelasse, die viel rechtsdrehende Körper enthält, festgestellt. In diesem Falle wurde durch die Knochenkohle die Linksdrehung erhöht und zwar durch 1 g im Mittel um 0,18°, wodurch eine Erhöhung des Zuckergehalts nach Clerget um 0,15 % und eine Verringerung des Raffinosegehalts um 0,11 %, berechnet nach Herzfeld, bewirkt wird. — Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich somit, daß die Knochenkohle Saccharose und die Zersetzungsprodukte der Raffinose, Melibiose und Galaktose absorbiert, während sie auf Invertzucker nicht einwirkt; ferner, daß Knochenkohle zur Entfärbung von Lösungen, die der direkten Polarisation unterworfen werden sollen, sowie bei der Polarisation von Separationsmelassen nicht verwendet werden darf und daß die Benutzung der Knochenkohle zur Entfärbung von Inversionslösungen aus gewöhnlichen Melassen kleinere oder größere Fehler verursachen kann, je nachdem ob die Lösungen kleinere oder größere Mengen Raffinose enthalten. — Man hat nun versucht, die Knochenkohle durch andere Substanzen, wie z. B. Kaliumpermanganat, Gerbsäure, Bleinitrat, Zinkpulver u. s. w. zu ersetzen. Keiner dieser Stoffe hat indessen ein brauchbares Ergebnis geliefert, da sie einesteils den Zucker zersetzen können, anderenteils aber zu wenig entfärbend wirken. — Als ein sehr geeignetes Ersatzmittel ist nun von Verf. das Quecksilberoxydulnitrat $Hg_2(NO_3)_2$ vorgeschlagen worden. Da dieses Salz sich an der Luft sehr leicht zu einem Nitrat oxydiert, das in wässeriger Lösung ein basisches Salz, $Hg(NO_3)_2 . 2HgO . H_2O$, bildet, so muß man, um es beständig zu machen, der Lösung etwas metallisches Quecksilber zusetzen, wodurch das Quecksilbernitrat regeneriert wird. — Für die Benutzung dieses Mittels zur Entfärbung von Melasselösungen, die nach den Versuchen des Verf.'s zu außerordentlich günstigen Ergebnissen führt, werden folgende Anweisungen gegeben: Ist die zur direkten Polarisation bestimmte Melasselösung nicht genügend klar, so löst man das zweifache Normalgewicht der Melasse in 200 ccm Wasser auf, klärt mit Bleiessig und filtriert. Von dem Filtrat gibt man 100 ccm in ein mit den Marken 100 und 110 ccm versehenes Kölbchen, fällt das überschüssige Blei mit einer 20 %-igen Sodalösung, füllt bis 110 ccm auf und filtriert wieder. Von diesem Filtrat gießt man nun 55 ccm in ein 100 ccm-Kölbchen, setzt 45 ccm einer 5 %-igen Quecksilberoxydulnitratlösung zu und filtriert, wobei man in das das Filtrat aufnehmende Gefäß vorher

etwas Quecksilber gibt. — Zur Herstellung der für die Inversionspolarisation bestimmten Lösung wägt man das Normalgewicht Melasse in einer Schale ab, erwärmt auf dem Wasserbade und spült die flüssig gewordene Melasse mit höchstens 30 ccm Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen, gibt von der oben erwähnten Quecksilberoxydulnitratlösung etwa 70 ccm hinzu und filtriert. Sodann invertiert man 50 ccm des Filtrats nach Herzfeld, füllt bis 100 ccm auf und filtriert durch langfaserigen Asbest. — Das beschriebene Mittel, welches sehr stark entfärbende Eigenschaften haben soll, wird vom Verf. besonders zur Analyse sehr dunkler Lösungen vorgeschlagen. *A. Oelker.*

Klärungsmittel. (Deutsche Zuckerindustrie 1904, **29**, 982—985.) — Die Versuche, welche bisher zu dem Zweck unternommen worden sind, für die absorbierende Wirkung der Kohle bei der Entfärbung von Zuckersäften gewisse Gesetzmäßigkeiten festzustellen, haben zu den verschiedensten Ergebnissen geführt. So ist z. B. nach Scheibler (Zeitschr. Zuckerind. 1870, 218) die Absorption proportional der angewendeten Menge, während Casamajore die Kohle an sich für indifferent hält und die Polarisationsverminderung auf den Wassergehalt der Kohle zurückführen will. Pellet wiederum hat bei Anwendung von 100 g Kohle eine Absorption von 1,6 % gefunden und zwar soll diese von der Temperatur und der Dichte der Flüssigkeit abhängig sein. — Etwas bestimmter sind die Ergebnisse der Untersuchungen Bauer's (Zeitschr. Zuckerind. 1888, 1060). Hiernach wird die Absorption des Zuckers durch Konzentration, Form der Kohle und mechanische Bewegung beeinflußt und zwar ist sie in den ersten Minuten der Klärung am stärksten, während sie später allmählich wieder abnimmt. Der Salzgehalt der Melasse ist auf die Absorption ohne Einfluß. Bauer gibt ferner an, daß aus reiner Zuckerlösung mehr absorbiert wird als aus Melasse und aus letzterer mehr als aus Osmosewasser. Durch Essigsäure soll die Absorption des Zuckers, nicht aber die der Farbstoffe verhindert werden, sodaß man mit ihrer Hilfe den durch die Knochenkohle veranlaßten Fehler zu kompensieren vermöchte. Irgendwelche konstante Faktoren als Beweis einer Gesetzmäßigkeit gibt es aber nach der Ansicht Bauer's nicht. — Die von Bauer der Essigsäure zugeschriebene Wirkung hat Verfasser nicht bestätigt gefunden; vielmehr soll schon nach einfacher Neutralisation mit Essigsäure die zur Klärung notwendige Menge Kohle derart steigen, daß der mit dem Zusatz der Essigsäure verbundene Vorteil durch die vermehrte Absorption der Kohle völlig aufgehoben wird. — Verf. hält deshalb den Vorschlag Herzfeld's, für die Menge des absorbierten Zuckers eine Korrektur einzuführen, für zweckmäßig, aber nur dann mit Erfolg für ausführbar, wenn die zur Anwendung kommende Kohle, deren Absorptionsfähigkeit, wie Verf. festgestellt hat, gleichzeitig mit dem Entfärbungsvermögen abnimmt, wenigstens von Zeit zu Zeit auf ihre Absorption gegenüber dem Inversionsprodukt untersucht wird. Verf. hat auch getrocknete und gepulverte Braunkohle, die bei den Arbeiten im Großbetrieb benutzt wird, auf ihre entfärbenden und absorbierenden Eigenschaften geprüft und dabei gefunden, daß sowohl das Entfärbungsvermögen als auch die Absorption außerordentlich groß waren; letztere betrug 6,8 %. — Lag aber die Kohle nur kürzere Zeit, etwa eine Woche, auf Lager, so hatte sie meistens beide Eigenschaften verloren; in manchen Fällen wurde sogar die Lösung durch die Behandlung mit solcher Braunkohle dunkler als sie ursprünglich war. — Verf. führt diese Vorgänge in erster Linie auf die Selbstoxydation der verschiedenen Kohlenarten zurück und unterstützt seine Ansicht durch eine Verbrennung frischer und älterer Blutkohle im Kalorimeter, wobei er einerseits 8015 Kalorien andererseits 7993 Kalorien erhielt, ein Zeichen, daß der prozentuale Kohlenstoffgehalt durch das Lagern abgenommen hatte. — Zum Schluß geht Verfasser noch kurz auf den Vorschlag Kowakowski's ein, die Entfärbung der Lösungen mittels Quecksilbernitrat [$Hg_2(NO_3)_2$] zu bewirken. Er hält dieses Verfahren nicht für einwandsfrei, einerseits, weil der Fehler, welcher durch den Ein-

fluß der Volumina der Bleiniederschläge entsteht, nicht berücksichtigt wird, andererseits aber auch, weil bei der Entfärbung mit dem Nitrat in alkalischer Lösung leicht von den Niederschlägen Zucker mitgerissen wird. (Vergl. Herles, Böhm. Zeitschr. Zuckerind. 1888, 1066.) *A. Oelker.*

H. Tervooren: Die Anwendung der Saccharose-Bestimmung nach Clerget im Fabriklaboratorium. (Mededeelingen van het proefstat. voor suikerriet in West Java „Kagok" te Pekalongan Nr. 71; Chem. Centralbl. 1904, II, 156.) — Um festzustellen, ob die Clerget'sche Methode auch in Java anwendbar ist, wurde der Einfluß der in Betracht kommenden Nichtzuckerstoffe auf die Polarisation untersucht. Gleichzeitig wurden Versuche über die zweckmäßigste Art der Reinigung der Produkte vor Ausführung der Polarisation angestellt und schließlich wurden verschiedene Produkte außer auf optischem auch auf chemischem Wege auf ihren Saccharosegehalt untersucht. Die Versuche haben ergeben, daß die Clerget'sche Methode bei gebührender Berücksichtigung der Temperatur einwandfreie Resultate gibt und ihre Anwendung demnach in zweifelhaften Fällen für die Fabrikkontrolle dringend anzuraten ist. Sehr unreine Stoffe, die durch neutrales Bleiacetat nicht völlig entfärbt werden, klärt man mit Bleiessig; um den Einfluß des überschüssigen Bleiessigs auf die Fruktose aufzuheben, macht man in diesem Falle das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer. *G. Sonntag.*

H. Pellet: Analyse der Melassen und verschiedener Erzeugnisse der Rohrzuckerfabrikation. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 145—160.) — Verf. betont gegenüber Tervooren (vergl. das vorstehende Referat), daß zur Klärung von Melasselösungen allein neutrales Bleiacetat benutzt werden dürfe. Wenn dieses nicht genügt, so soll man Calcium- oder Natriumhypochlorit zu Hilfe nehmen. — Des weiteren hat Verf. Versuche über die Bestimmung der reduzierenden Zucker in Melassen und anderen Produkten mittels Fehling'scher Lösung angestellt. Die Melasselösung wird mit Fehling'scher Lösung 3 Minuten lang auf 88^{0} erhitzt, das Kupferoxydul abfiltriert und am besten nach dem Auflösen in Salzsäure mit Zinnchlorürlösung titriert. Die genauesten Resultate erhält man, wenn man überhaupt kein Klärmittel anwendet. Wenn viel Kalk vorhanden ist, kann man diesen mit einer möglichst geringen Menge Natriumkarbonat ausfällen. *G. Sonntag.*

H. Pellet: Die Bestimmung des Eisens in den Erzeugnissen der Zuckerfabrikation. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 43—45.) — Zur Bestimmung der kleinen Mengen von Eisen empfiehlt Verf. bei ungefärbten Flüssigkeiten ein kolorimetrisches Verfahren. Zu 10 ccm der Flüssigkeit setzt man 1 ccm Salzsäure und 2 bis 3 Tropfen einer Lösung von gleichen Teilen gelben und roten Blutlaugensalzes (10 %). Als Vergleichsflüssigkeiten benutzt man Eisenchloridlösungen von 0,002 g, 0,05 g und 0,01 g Eisen im Liter. — Von gefärbten Produkten wird Schwefelsäureasche hergestellt. 5 g Asche werden mit Salzsäure gekocht, mit Kaliumchlorat oxydiert, das Chlor vollständig verjagt, dann die Lösung mit einer verdünnten Zinnchlorürlösung (10 bis 15 ccm entsprechend 0,1 g Eisen) titriert. Die Zinnchlorürlösung wird mit Kupferlösung von bekanntem Gehalt eingestellt. — In mehreren Zuckerrohrmelassen wurden gefunden 0,022 bis 0,143 % Eisen; in gewöhnlichen Melassen kommen 0,02 bis 0,06 % Eisen vor. *G. Sonntag.*

Emm. Pozzi-Escot: Mitteilung über die Bestimmung der Schwefligen Säure in der Melasse. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 231.) — 500 g Melasse werden mit der genügenden Menge ausgekochten Wassers verdünnt, dann wird ein Stück Marmor von 1 bis 2 g und einige ccm Salzsäure zugefügt, der Kolben mit einem Kühler verbunden und etwa ein Drittel des Kolbeninhalts abdestilliert. Das Destillat wird in Jod- oder Bromlösung aufgefangen und die Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt. *G. Sonntag.*

T. Gigli: Über eine neue lösliche Saccharin-Verbindung. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1048.) — Unter dem Namen Essence de banane wurde bei einem Mineralwasserfabrikanten eine syrupdicke Flüssigkeit ermittelt, die zuerst brennend und bitter, dann aber sehr süß schmeckt. Ihre Reaktion war deutlich sauer, das spez. Gew. 1,1879 bei 29°. Aus der Analyse hat sich ergeben, daß diese Flüssigkeit 54 % Saccharin enthält in Verbindung mit einer Base, welche ihrem Verhalten nach eine Ähnlichkeit mit dem Pyridin zeigt. Verf. gelang es jedoch nicht, eine Lösung des Saccharins in Pyridin herzustellen, die eine so hohe Konzentration erreichte; auch behielt die Lösung ihren starken Pyridingeruch und schmeckte nicht bitter. Bei der zur Verfügung stehenden kleinen Menge der Essence de banane gelang es nicht, die Natur des Lösungsmittels festzustellen. *G. Sonntag.*

Villiers, Magnier de la Source, Rocques und **Fayolle:** Zum Nachweise des Saccharins in Getränken. (Rev. génér. chim. pure et appl. 1904, **7**, 144—152.) — Die Behandlung der zu prüfenden Getränke zum Zwecke der Klärung betreffend teilen Verff. mit, daß das Behandeln mit Kaliumpermanganat zu verwerfen ist, die Fällung mit Eisenchlorid und Kohlensaurem Kalk oder Kohlensaurer Magnesia einen unangenehm voluminösen Niederschlag liefere. Sie benutzen als Klärmittel neutrales Bleiacetat. Als Ausschüttelungsmittel verwenden sie Benzol statt Äther, weil in letzteren leicht Stoffe, auch Essigsäure, übergehen, welche die Salicylsäurereaktion stören. Das Verfahren der Verff. zum Nachweise des Saccharins in Getränken ist sonach folgendes: Die durch Destillation oder Abdampfen von Alkohol befreite Flüssigkeit, welche schwach sauer sein soll, daher eventuell mit etwas Essigsäure zu versetzen ist, wird mit einem Überschuß von neutralem Bleiacetat gefällt. Der Überschuß an Bleisalzen wird durch Zusatz von Schwefelsäure, Sulfaten oder Phosphaten beseitigt, dann wird filtriert. Das Filtrat wird nun dreimal mit dem halben Volumen der Flüssigkeit an Benzol ausgeschüttelt, das Benzol zum Teil verdunstet und mit Eisenchlorid auf Salicylsäure geprüft. Ohne das Eisensalz auf irgend eine Weise abzuscheiden, verdunstet man nun das Benzol vollends, säuert die zurückbleibende wässerige Lösung mit 10 ccm 10%-iger Schwefelsäure an und oxydiert auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung. Hierdurch werden alle Körper vom Typus der Salicylsäure zersetzt, das Saccharin bleibt unangegriffen. Sodann wird die Flüssigkeit wieder dreimal mit der Hälfte ihres Volumens Benzol ausgeschüttelt, das abgetrennte Benzol wird verdunstet oder abdestilliert, der Rückstand mit 2 ccm Wasser aufgenommen und auf seinen Geschmack geprüft. Verrät ein süßer Geschmack die Anwesenheit von Saccharin, so gibt man die Flüssigkeit in ein Reagensglas und spült die Schale mit 2 ccm einer 10%-igen Natronlauge von 36° nach. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft; dann wird an das Reagensrohr ein Thermometer mittels Kautschukbändern in der Art befestigt, daß das untere Ende des Thermometers mit dem unteren Ende des Reagensglases abschneidet und das Ganze in einem Bleibade 3 Minuten auf 270° erhitzt. Den Rückstand löst man in verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$ N.), schüttelt mit Benzol aus und prüft wieder auf Salicylsäure, in welche Substanz vorher anwesendes Saccharin nunmehr übergeführt sein muß. *H. Röttger.*

Rümpler: Fettstoffe der Zuckerrübe. (Deutsche Zuckerindustrie 1904, **29**, 1231; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 204.)

C. A. Browne: Die Produkte der Hydrolyse der Zuckerrohrfaser. (Journ. Americ. Chem. Soc. 1904, **26**, 1221—1235.)

Max Woelm: Über Strontiansaccharate. (Deutsche Zuckerindustrie 1904, **29**, 1257; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1904, **33**, 753—755.)

A. Schöne: Die Mikroorganismen in den Säften der Zuckerfabriken. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1904, **41**, 1060; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1904, **33**, 1004—1007.)

Karl Windisch: Zur Verwendung von Kapillärsyrup bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln (Zeitschr. Spiritus-Ind. 1904. **27**, 337; Deutsche Essig-Ind. 1904, **8**, 261–262.)

Patente.

Federal Refining Company in Jersey City, New-Jersey, V. St. A.: Verfahren zum Reinigen von Zucker in fester oder flüssiger Form. D.R.P. 157376 vom 9. April 1902 (Patentbl. 1905, **26**, 148). — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man Zucker oder Zuckerlösungen mit einer Flüssigkeit behandelt, welche durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Harze, Harzöle, ätherische Öle, Fette, fette Öle und Fettsäuren entsteht, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß in der Reinigungsflüssigkeit keine freie Schwefelsäure enthalten ist, um deren schädliche Wirkungen auf den Zucker zu verhüten. — Die auf diese Weise erhältlichen sulfonierten Verbindungen besitzen eine große Verwandtschaft für die gewöhnlich den Zucker begleitenden Salze, sowie den Invertzucker und den Karamel. Nach der Behandlung wird der Zucker von der die Verunreinigungen enthaltenden Reinigungsflüssigkeit in geeigneter Weise getrennt. — Die Reinigungsflüssigkeiten werden etwa in der Weise hergestellt, daß man konzentrierte Schwefelsäure (66° B.) allein oder im Gemisch mit Phosphor- oder Salpetersäure mit den oben erwähnten Harzen, Ölen und Fetten, wie z. B. Kolophonium, Olivenöl, Baumwollensaatöl, Leinöl, Talg, Terpentinöl etc., unter Kühlung mischt, das Gemisch sich einige Stunden selbst überläßt und dann den Überschuß der Säure in bekannter Weise durch Waschen oder Neutralisieren entfernt.

Federal Refining Company in Jersey City, New-Jersey, V. St. A.: Verfahren zur Trennung einer Sulfoverbindungen u. dergl. enthaltenden Reinigungsflüssigkeit von Zuckerlösungen. D.R.P. 157377 vom 9. April 1902 (Patentbl. 1905, **26**, 148). — Um eine Sulfoverbindungen u. dergl. enthaltende Reinigungsflüssigkeit von Zuckerlösungen zu trennen, setzt man dem Gemisch aus Zuckerlösung und Reinigungsflüssigkeit eine Substanz zu, welche die Reinigungsflüssigkeit in den festen Zustand überführt und trennt hierauf die Zuckerlösung von dem Niederschlag durch Filtration. — Zur Festmachung der Reinigungsflüssigkeit verwendet man fein gepulverte, unlösliche Stoffe, wie z. B. Walkerde, Sand, Kieselgur, Kreide, Sägemehl u. s. w., wobei man diesen Vorgang noch durch Zusatz von Metalloxyden (Magnesium-, Baryum-, Mangan-, Bleioxyd), oder von Metallhydroxyden (Calcium-, Baryum-, Aluminiumhydrat), oder von Metallsalzen (Calcium-, Magnesium-, Bleikarbonat) unterstützen kann.

A. Wohl in Charlottenburg und **Dr. Alexander Kollrepp** in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines rein schmeckenden Speisesyrupes aus Restmelassen der Strontianentzuckerung. D.R.P. 156986 vom 13. August 1903. (Patentbl. 1905, **26**, 198.) — Es ist bekannt, daß man Melasselösungen von einem Teil des Nichtzuckers durch Behandlung mit Bleisaccharat befreien kann. Es ist bisher jedoch nicht gelungen, auf diese Weise aus irgendwelchen Nachprodukten der Rübenzuckerfabrikation genießbare Syrupe herzustellen, da die Erfahrung gezeigt hat, daß mittels des genannten Verfahrens zwar Farbstoffe u. s. w., nicht aber alle die Substanzen, die den schlechten Geschmack bedingen, entfernt werden. Es ist nun gefunden worden, daß sich die Restmelassen der Strontianentzuckerung gegenüber Bleisaccharat wesentlich anders verhalten als alle anderen Abläufe der Rübenzuckerfabrikation, insofern als aus den ersteren durch Behandlung mit verhältnismäßig wenig Bleisaccharat mit oder ohne Zusatz von Säuren außer Farbstoffen u. s. w. auch alle die den Geschmack und Geruch beeinträchtigenden Nichtzuckerstoffe vollständig abgeschieden werden, sodaß man nach Entfernung des gelösten Bleies aus dem Filtrat und nach dem Eindampfen desselben sofort einen vollständig rein schmeckenden Syrup erhält.

A. Wohl in Charlottenburg und **Dr. Alexander Kollrepp** in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines rein schmeckenden Speisesyrupes aus Restmelassen der Strontianentzuckerung. D.R.P. 156987 vom 14. November 1903. Zusatz zum Patent 156986 vom 13. August 1903. (Patentbl. 1905, **26**, 198.) — Statt des im Hauptpatent zur Beseitigung der Nichtzuckerstoffe aus Restmelassen verwendeten Bleisaccharats können auch andere unlösliche basische Bleiverbindungen, wie z. B. Bleihydroxyd oder basisches Bleinitrat verwendet werden. Mit letzterem kann dabei das Verfahren in der Weise ausgeführt werden, daß man überschüssiges Bleisaccharat mit Salpetersäure oder mit Bleinitratlösung versetzt und das nun basisches Bleinitrat enthaltende Gemenge der zu reinigenden Lösung zusetzt.
A. Oelker.

Wein.

G. Curtel: Über den Einfluß des Pfropfens auf die Zusammensetzung der Trauben. (Compt. rend. 1904, **139**, 491—493.) — Eine vergleichende

Untersuchung von zwei Traubensorten (rote Burgunder, Pinot- und Gamayrebe) teils von gepfropften (Riparia- und Saloinsrebe), teils von wurzelechten Stöcken auf demselben Weinberg unter gleichen Bedingungen kultiviert, ergab folgende Resultate: Die Trauben der gepfropften Pflanzen waren dicker, hatten größere, aber weniger zahlreiche Kerne, dünnere Schale und mehr Fleisch, reichlicheren Saft, der zugleich saurer und zuckerhaltiger war, weniger feste Stoffe, besonders Phosphorsäure und Gerbstoff und mehr Stickstoff enthielt und weniger gefärbt war; auch war die Farbe weniger beständig. *G. Sonntag.*

Milan Metelka: Über den Nitratgehalt der Rebenbestandteile. (Zeitschr. landw. Versuchsw. in Österreich 1904, **7**, 725—730.) — Von acht selbsthergestellten Naturweinen gaben fünf eine deutliche Salpetersäurereaktion. Darauf wurden im Frühjahr 1903 Proben von jungen Trieben, Blättern und grünen Beeren genommen und auf Nitrate untersucht. Die Untersuchungen wurden von Zeit zu Zeit mit frischem Material wiederholt, bis zur vollkommenen Reife fortgesetzt und auf Kämme, Most und Wein ausgedehnt. Im ganzen wurden 69 Proben geprüft. Die Ergebnisse waren folgende: Alle grünen Bestandteile der Rebe enthalten zu jeder Zeit Nitrate. Die Kämme und Häutchen der Beeren enthalten bedeutend mehr Nitrate als der Beerensaft selbst, welcher aus ganz reifen Traubenbeeren auch nitratfrei sein kann. Auf gewöhnliche Art (durch Pressen der Beeren mit den Kämmen) dargestellte Moste enthalten immer Nitrate. Moste, die nitrathaltig sind, liefern manchmal nach der Vergärung Weine, in welchen keine Nitrate nachzuweisen sind. Es gibt Weine, bei denen man auch die direkt zugefügten Nitrate unter keinen Umständen mehr nachweisen kann; in ganz reinen Naturweinen kann man aber auch oft beträchtliche Mengen von Nitraten nachweisen. *G. Sonntag.*

F. Behrens: Über einen Einfluß des Stickstoffgehaltes im Moste auf Gärung und Zusammensetzung des Weines. (Weinlaube 1903, **35**, 412.) — Eine frühere Beobachtung, wonach bei Zusatz von Pepton zu Most, der dann mit Reinhefe vergoren wurde, weniger Alkohol erhalten wurde, als ohne Peptonzusatz wurde näher geprüft. Eine größere Menge pasteurisierten Mostes wurde durch Rohrzuckerzusatz auf ein Mostgewicht von 89° Öchsle gebracht und ein Teil mit 1 % Pepton versetzt. Je 400 ccm des peptonfreien und des peptonhaltigen Mostes wurden sterilisiert, mit drei verschiedenen Reinhefen versetzt und bei Zimmertemperatur in Gärflaschen vergoren. Das früher erhaltene Ergebnis wurde nicht bestätigt. Der Peptonzusatz förderte den Verlauf der Gärung sehr, setzte aber die Alkoholproduktion nicht herab. Dagegen wurde das Extrakt des Weines stärker angegriffen; dasselbe geschah auch bei Asparaginzusatz. Von zwei an Extraktgehalt (nach Abzug des Zuckers) gleichen Mosten, wird daher wahrscheinlich der stickstoffreichere Most einen extraktärmeren Wein liefern als ein stickstoffärmerer Most. Eine einseitige Stickstoffdüngung zu Reben in mineralstoffärmeren Bodenarten scheint also unter Umständen sehr wohl schädigend auf die Qualität wirken zu können. *G. Sonntag.*

Bruno Haas: Mittel zur Bereitung, Verbesserung und Konservierung von Wein. (Bericht der k. k. landw.-chem. Versuchsstation Wien 1904, 48—53.) — Ein von einer französischen Firma als Colle rapide in den Handel gebrachtes Klärmittel war eine mit etwas Sulfit versetzte Hausenblasenlösung; ein Klärpulver der gleichen Firma war ein Gemenge von Kochsalz, Sulfit und unreinem Leim. — Unter der Bezeichnung Serum acetique wird von einer französischen Firma ein Präparat in den Handel gebracht, das ein Extrakt von Reinkulturen des Bacterium Pasteurianum sein, keine gesundheitsschädlichen Stoffe enthalten, weder Geruch noch Geschmack des Weines beeinträchtigen und in 5 bis 6 Tagen den Essigstich eines Weines heilen soll. Es ist eine trübe, dunkelbraune, nach Ammoniak riechende

Flüssigkeit, die im wesentlichen aus 50%-iger Kalilauge besteht, worin 3—4% Leim gelöst sind. — Zwei französische Konservierungsmittel Leukol und Appertol bestehen im wesentlichen aus Kaliumbisulfit; letzteres ist durch getrocknetes Rotweingeläger rötlich gefärbt. — Ein zur Ansäuerung der Maische und des Weines empfohlenes französisches Präparat Oenanthal ist unreine 94%-ige Citronensäure. — Ein als Impérial Ferment Vinaire bezeichnetes Ferment besteht aus einem in einem Glasgefäß befindlichen grauen Pulver, das getrocknete Hefe darstellt, die mit Phosphaten und Weinsäure gemischt ist, und einem in einem zweiten Glasgefäß befindlichen, als Reveil bezeichneten weißen Pulver, das 94% Zucker und 6% Weinsäure enthält. Damit angestellte Versuche ergaben, daß das Mittel den Zucker im Most fast vollständig zur Vergärung bringt, wodurch eine Nachgärung vermieden wird, und daß der damit vergorene Most harmonischer schmeckt, als der ohne diesen Zusatz vergorene. Das Mittel dürfte daher in südlichen Ländern, wo die Gärung der meist sehr zuckerreichen Moste nicht vollkommen zu Ende geht, mit Vorteil anwendbar sein. — Ein von einer französischen Firma erzeugtes Fermentpulver bestand aus getrockneter, nicht mehr lebensfähiger Hefe, Weinsäure, Weinsauerem Kalk und enthielt im kg 800 mg Kupfer. *C. Mai.*

W. Seifert: Über die Einwirkung von Ameisensäure auf die in Most und Wein vorkommenden Mikroorganismen. (Zeitschr. landwirtsch. Versuchsw. Österr. 1904, 7, 667—674.) — Verf. hat ein Präparat, das den Namen Alacet führte, und das ihm von der Nitritfabrik Cöpenick bei Berlin zur Begutachtung eingesandt war, auf seine gärungshemmenden Eigenschaften untersucht. Dieses Präparat enthielt 57,82% Ameisensäure und stellte eine farblose, wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit dar. Verf. hat nun verschiedene Versuchsreihen angestellt um zu erweisen, 1. welche Mengen Ameisensäure nötig sind, das Wachstum der Hefe und die Gärung im Traubenmoste zu hindern, 2. welche Mengen Ameisensäure den in Gärung befindlichen Most stumm machten, 3. wie die Ameisensäure auf Schimmelpilze, insbesondere Penicillium glaucum, wirkt, 4. inwiefern Ameisensäure konservierend auf den Wein wirkt, und 5. wie sich die Kahmpilze (Mycoderma vini) der Ameisensäure gegenüber verhalten. Das Ergebnis der Versuche war, daß 1 g Ameisensäure pro Liter weder ausreicht, die Gärung ganz zu verhindern, noch einen in Gärung befindlichen Most ganz stumm zu machen. 1,5—2,0‰ heben jedoch jede Gärtätigkeit der Hefe auf. Auch Schimmelpilzen gegenüber wirkt eine 1‰-ige Ameisensäurelösung auf die Dauer nicht hindernd, sondern erst 2 oder 3 g im Liter. Auch in einem Wein, der mit Essigsäurebakterien reichlich geimpft war, verhinderten die gleichen Mengen wie oben erst dauernd das Wachstum der Bakterien. Dieselbe Beobachtung wurde bei den Kahmpilzen gemacht. Hinsichtlich der Beeinflussung des Geschmacks durch die Ameisensäure stellte der Verf. fest, daß $1\frac{1}{2}$ ccm Alacet pro Liter im Geschmack sofort erkennbar ist. Zum Schluß bespricht Verf. den Wert der Ameisensäure als Antiseptikum gegen die im Weine vorkommenden Organismen und gegenüber dem der Schwefligen Säure. Ganz abgesehen von der noch nicht untersuchten Frage, ob die Ameisensäure in den angewandten Mengen nicht gesundheitsschädlich wirkt, muß der Schwefligen Säure der Vorzug gelassen werden, denn die letztere beeinflußt den Geschmack und die Zusammensetzung des Weines nicht in ungünstiger Weise und vermehrt auch nicht den Säuregehalt. Die Wirkung der Schwefligen Säure ist nur eine vorübergehende im Gegensatz zur Ameisensäure, und daher ist die erstere z. B. zum Stummerhalten einer Traubenmaische während der Dauer eines Transportes nicht empfehlenswert. Zur dauernden Konservierung von Obstsäften und Traubenmosten kann die Ameisensäure jedoch, voraussetzlich ihrer Unschädlichkeit, mit Erfolg verwendet werden. Das Ausschwefeln der Gebinde wird immer einer Behandlung mit einer konzentrierteren Ameisensäurelösung vorzuziehen sein. *A. Behre.*

L. Mathieu: Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde in Getränken. (Rev. intern. falsific. 1904, **17**, 43—45.) — Für die Bestimmung der Aldehyde in Wein setzt man zu 100 ccm 1,0 g Weinsäure und 30 mg Schweflige Säure (etwa 20 ccm einer titrierten Lösung von Natriumbisulfit), löst durch Umschwenken und läßt vier Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen. Handelt es sich um Weißwein, so setzt man nun Stärkelösung und Jod bis zur Blaufärbung, dann sogleich Natriumarsenitlösung im Überschuß hinzu und bestimmt hierauf die gebundene Schweflige Säure nach dem Haas'schen Verfahren. Bei Rotwein ermittelt man, ob ein Überschuß von Jod zugesetzt ist, indem man einen Tropfen der Mischung mit Stärkelösung zusammenbringt. Wenn der Wein mehr als 100 mg Aldehyde im Liter enthält, was selten vorkommt, so muß eine größere Menge Schwefliger Säure zugesetzt werden; enthält er nur geringe Mengen Aldehyd, so nimmt man 200 ccm Wein in Arbeit. — Bei Branntwein mit hohem Aldehydgehalt setzt man 2 g Weinsäure und etwa 400 mg Schweflige Säure zu. Die Methode ist für alle gegorenen Getränke und Spirituosen anwendbar; ihr Fehler beträgt weniger als 4 mg für ein Liter. *G. Sonntag.*

Tito Burnazzi: Bestimmung der Phosphorsäure im Wein durch Titrierung des Molybdänniederschlages. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, **37**, 489—494.) — Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wein benutzt Verf. das Pemberton'sche Verfahren, das auf der Bestimmung von Phosphormolybdat mittels einer Kalilösung (1 ccm derselben = 1 mg Phosphorpentoxyd) beruht. Erforderlich sind 1. Ammoniummolybdat: 90 g desselben werden in etwas weniger als 1 l Wasser gelöst und mit Ammoniak zum Liter aufgefüllt; 2. eine kalt gesättigte Ammoniumnitratlösung; 3. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4, 4. eine Alkalilösung, bereitet durch Auffüllen von 326,5 ccm einer Normallösung auf 1 Liter; 5. eine der Lauge äquivalente Schwefelsäurelösung; 6. eine Phenolphtaleinlösung (1 g in 1 Liter 60%-igen Alkohols) und 7. eine Ammoniumcitratlösung gemäß den offiziellen Vorschriften. — Man kocht 100 ccm Wein in der Platinschale auf Syrupdicke ein, trocknet etwa noch 1 Stunde bei 110°, erhitzt mit 1—5 g eines Gemisches von 1 Teil Kaliumnitrat mit 3 Teilen Natriumkarbonat, löst nach Zerstörung der organischen Substanz mit wenig Salpetersäure, versetzt im Becherglas mit 4—5 ccm Ammoniumcitratlösung, neutralisiert mit Ammoniak, fügt 5 ccm Salpetersäure vom spezif. Gewichte 1,4 und 15 ccm Ammoniumnitratlösung hinzu und erhitzt zum Kochen. Zu der noch kochenden Flüssigkeit fügt man allmählich 40 ccm Ammoniummolybdatlösung, filtriert nach 10—12 Minuten unter Dekantieren, wäscht den Niederschlag zunächst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser, bringt das Filter samt dem Niederschlag in ein Becherglas und läßt durch eine Bürette soviel der Kalilauge hinzufließen, bis der Niederschlag völlig gelöst ist. Man titriert sodann mit Schwefelsäure und Phenolphtalein bis zum Verschwinden der Rotfärbung und erfährt so die Anzahl der zur Sättigung des Phosphormolybdats erforderlichen ccm Kalilauge. Dieselbe gibt mit 10 multipliziert die Menge Phosphorpentoxyd im Liter Wein. *W. Roth.*

J. Schindler: Einiges über die Beurteilung der Naturreinheit von Weinen auf Grund der chemischen Analyse. (Zeitschr. landw. Versuchsv. Österr. 1904, **7**, 407—436.) — Die Erfahrung, daß Weine von geringem Ursprung oft zu falscher Beurteilung in bezug auf ihre Echtheit Veranlassung geben, hat Verf. veranlaßt, im Herbst 1902 die Zusammensetzung der Weine aus den geringsten Lagen Tirols zu ermitteln. Um ein geeignetes und einwandfreies Vergleichsmaterial zu erhalten, ist es notwendig, bei der Bereitung dieser Versuchsweine in genau der gleichen Weise wie bei allen im Anstaltskeller erzeugten Weine zu verfahren. Die Beschaffung des Traubenmaterials war eine durchaus einwandfreie, doch mußte

von einer persönlichen Auswahl der Trauben an Ort und Stelle Abstand genommen werden. Es wurden rote und weiße Trauben der geringsten Lage aus der Ebene und aus dem Hügellande untersucht. Zur Bereitung des Weines wurden die Trauben in einem Bottich zerstampft, die Maische bei ein- bis zweimaligem „Scheitern" der Trester abgepreßt und bei 12—15° der spontanen Gärung überlassen. Um auch einen Einblick in die aus solchem Material hergestellten Tresterweine zu erhalten, wurden die Trester einer weißen und einer roten Maische mit entsprechenden Mengen Zuckerwasser versetzt, und bei 25°—27° vergären gelassen. Die Gärung war schon nach 7 Tagen beendet. Das Faßgeschirr wurde vor der Benutzung stark ausgedämpft und die Lagerfässer wurden spundvoll gehalten. Most und Jungwein wurden im Laufe des Versuchs verschiedentlich analysiert. Die chemische Untersuchung des Mostes wurde nach den bekannten Methoden ausgeführt. Der Zucker wurde außer nach Fehling auch aus dem spez. Gewichte vermittels der Klosterneuburger Tabelle bestimmt. Die nach beiden Methoden gefundenen Zuckerwerte stimmten gut überein. Bei den untersuchten, außerordentlich säurereichen, zum Teil noch unreifen Produkten waren von 100 Teilen festen Substanzen etwa 85 Teile Zucker und 15 Teile Nichtzucker. Dieses Verhältnis verschiebt sich aber beim weiteren Reifen zugunsten des Zuckers. Durchgängig waren der Gesamtsäuregehalt und der Gehalt an freier Weinsäure sehr groß. Der „säurefreie Extraktrest" d. h. Gesamtextrakt minus Zucker und nichtflüchtige Säure, wurde bei allen Mosten berechnet und mit den von Fr. Freyer (Z. 1901, 4, 654) gefundenen Werten verglichen. Bis auf eine einzige Ausnahme hielten sich alle Moste in bezug auf ihre Zusammensetzung innerhalb der in Österreich vorgeschriebenen Grenzen. Die Untersuchung des Weines wurde ebenfalls nach den üblichen Methoden vorgenommen. Die Versuche zeigten, daß aus gleichen Zuckermengen verschieden große Mengen an Alkohol und Glycerin gebildet wurden. Bei erhöhter Gärtemperatur und Benutzung offener Gärgefäße traten infolge von Verdunstung starke Alkoholverluste ein. Bei den Weinen schwankte das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin von 100 : 7 bis 100 : 11. Die Kenntnis über die Glycerinbildung ist noch eine lückenhafte, obgleich gerade der Glyceringehalt für die Beurteilung der Naturreinheit eines Weines von großer Wichtigkeit ist. In bezug auf den Säurerückgang ist bei den untersuchten Weinen keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen, was auf die verschiedenen Ursachen dieser Erscheinung und der Einwirkung anderer Umstände, z. B. Tätigkeit der Essigsäurebacillen, zurückzuführen ist. Die Hauptursache des Säurerückganges ist die Spaltung der Äpfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure durch Bakterien, doch sind die Bedingungen, unter denen diese Lebewesen ihre Tätigkeit ausüben, nicht bekannt. Die Temperatur und die Zusammensetzung des Mostes oder Jungweines spielt dabei eine Hauptrolle. Der Säureverlust durch Ausfallen von Weinstein ist nur gering und zwar etwa 1 ‰. Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Säureverlust und Beurteilung der Naturreinheit von Weinen kommt Verf. auf die Veränderungen zu sprechen, welche der Extraktgehalt des Weines durch das Ausfallen von Weinstein und die Umbildung der Äpfelsäure in Milchsäure erfährt. Es zeigt sich dabei, daß eine durch 1 g Weinstein eingetretene Verminderung des säurefreien Extraktes durch gleichzeitig entstandene 1,8 g Milchsäure vollkommen kompensiert wird, wie Verf. an einem der untersuchten Weine erläutert. Niedrige Werte für den säurefreien Extraktrest haben auch weiter ihre Ursache in der Traubensorte, in der Lage, dem Jahrgang und der Bereitungsart der Weine, sowie in den Bodenverhältnissen. Verf. weist an einzelnen Trauben den Einfluß dieser verschiedenen Faktoren, insbesondere der Bodenverhältnisse, der Trockenheit und der Bereitungsart nach, und kommt schließlich auch auf den Einfluß der verschiedenen Preßverfahren zu sprechen. Die Untersuchungen ergaben, daß die sogenannte kontinuierliche Presse (System Sartre fils ainé & Co. in Lyon) nicht empfehlenswert ist, sondern hochfarbige, herbe Weine liefert, die reich an

[Fortsetzung S. 187.]

Analysen von Eigenbauweinen der Landeslehranstalt und Versuchsstation in S. Michele.

A. Weißweine.

Weinsorte	Zahl der untersuchten Proben	Alkohol (g in 1 Liter)	Gesamt-Säure	Flüchtige Säure	Extrakt	Zucker	Extraktrest zuckerfrei	Extraktrest säurefrei	Mineralstoffe
Weißvernatsch [1])	3	81,09—85,39	5,40—6,40	0,48—0,64	17,48—18,02	0,97—1,07	16,41—17,03	10,61—11,78	1,52—2,29
Gutedel	2	84,59—87,37	5,00—6,12	0,46—0,54	17,96—18,64	0,63—0,94	17,33—17,70	12,26—12,93	1,68—2,24
Nosiola	4	71,01—93,25	5,00—6,80	0,30—0,52	17,98—19,58	Spur. — 0,93	17,05—19,58	11,49—15,08	1,53—2,14
Moßler	2	90,63—103,82	6,52—6,80	0,52—0,56	21,40—24,81	0,70—1,20	20,70—23,61	14,55—17,79	1,83—2,02
Wälschriesling	1	92,69	5,70	0,38	19,18	0,72	18,96	13,74	1,72
Sylvaner	1	90,95	7,44	0,17	21,10	Spuren	21,20	13,86	2,06
Ruländer	1	106,83	5,00	0,42	21,17	0,96	20,21	15,74	1,66
Burgunder	1	104,45	6,08	0,19	21,64	0,44	21,20	15,35	2,04
Sauvignon-Semillon	1	99,05	5,80	0,38	19,52	0,69	18,83	13,51	1,48
Riesling-Berghof	1	98,10	7,00	0,41	19,26	0,82	18,44	11,94	1,39
Riesling-Raoti	1	94,84	5,60	0,36	21,10	1,10	20,00	14,85	1,80
Traminer	3	99,53—112,31	4,60—5,72	0,33—0,74	18,90—33,74	0,58—12,52	18,32—21,22	13,96—16,93	1,58—1,70

B. Rotweine.

Weinsorte	Zahl der untersuchten Proben	Alkohol (g in 1 Liter)	Gesamt-Säure	Flüchtige Säure	Extrakt	Zucker	Extraktrest zuckerfrei	Extraktrest säurefrei	Mineralstoffe
Aramon	1	75,62	6,68	0,60	21,39	0,89	20,50	14,57	2,07
Affentaler	2	80,70—84,11	5,64—5,72	0,31—0,42	22,67—23,20	1,27—1,50	21,17—21,93	15,97—16,69	2,32—2,50
Negrara	5	82,21—96,11	5,68—6,48	0,43—0,77	21,34—27,37	1,09—2,70	20,25—24,67	15,11—19,83	2,33—2,65 (3)
Vernatsch-Gemisch	2	88,09—93,01	5,80—6,00	0,56—0,71	22,53—25,91	1,51—1,65	21,02—24,26	15,92—19,16	2,26—2,72
Kadarka	2	84,91—88,72	5,80—6,40	0,36—0,43	23,10—23,41	1,16—1,30	21,80—22,25	15,85—16,99	2,10—2,23
Portugieser	3	77,29—80,54	4,80—6,00	0,28—0,76	21,84—24,62	0,92—1,46	20,83—23,16	16,38—18,19	2,72—3,08 (2)
St. Laurent	1	89,38	4,80	0,34	24,77	1,16	23,61	19,23	3,01
Blaufränkisch	2	86,26—92,22	6,28—6,80	0,52—0,56	23,37—27,09	1,04—1,73	22,33—25,36	16,75—19,21	2,30 (1)
Burgunder	2	84,91—98,65	4,68—5,60	0,48—0,59	22,95—24,24	0,83—1,14	22,12—23,10	17,26—19,02	2,02—2,40
Malbec-Merlot	1	100,56	5,20	0,46	25,60	1,36	24,24	19,64	2,68
Verdot	3	84,59—92,69	5,48—5,84	0,46—0,53	21,84—24,10	1,04—1,60	20,80—22,71	15,87—17,53	2,64 (1)
Cabernet-Sauvignon [2])	6	83,80—103,89	4,80—5,60	0,55—0,76	24,66—33,84	1,12—3,06	23,54—31,44	18,64—27,24	2,83—3,21
Cabernet franc.	1	100,80	4,40	0,40	23,60	0,60	23,00	19,10	2,84
Teroldigo-Molini	2	89,99—100,80	6,40 (2)	0,61—0,94	26,93—32,60	1,94—2,01	24,99—30,59	19,35—25,36	—
Teroldigo-Pozza	1	88,49	6,00	0,38	23,12	1,29	21,83	16,33	2,37
Lagrein	4	85,70—95,24	5,76—6,60	0,53—0,98	28,10—32,22	2,70—5,85	22,25—29,04	17,25—23,66	3,09 (1)

[1]) Bei einzelnen Proben ist auch Glycerin bestimmt worden. Die Zahlen halten sich zwischen 6,62 und 9,35 bei Weißweinen, und zwischen 6,58 und 8,82 bei Rotweinen. Daraus berechnet sich bei ersteren ein Alkohol-Glycerin-Verhältnis 7,3—9,4, bei letzteren ein solches von 7,9—9,8. — Ebenso ist in einigen Weinen Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt worden.

[2]) Unter diesen Weinen waren 2 mit Preßwein und 2 ohne Preßwein hergestellt.

[Fortsetzung von S. 185.]
Mineralstoffen sind, und deren Extraktgehalt um 2—3 g höher ist als derjenige, welchen Weine der gleichen Traubensorte und Lage nach Benutzung von Spindel-, Hebel- oder hydraulischen Pressen ergaben. Verf. gibt schließlich noch eine Analysenzusammenstellung (S. 186) von Eigenbauweinen der landwirtschaftlichen Landeslehranstalt und Versuchsstation in S. Michele a. d. Etsch. Zum Schluß faßt Verf. seine Ausführungen in folgende Punkte zusammen: 1. Der Begriff „Tiroler Wein" ist ein sehr weiter und diese Weine haben daher keine einheitliche Zusammensetzung. 2. Für den Gutachter ist Lage, Traubensorte, Jahrgang und Bereitungsart der Weine von der größten Wichtigkeit. Außerdem ist die Kostprobe wertvoll. 3. Zwecks richtiger Beurteilung ist von den Versuchsstationen, die sich mit der Weinkontrolle beschäftigen, jährlich ein entsprechendes Quantum der Weine selbst zu verarbeiten, bezw. deren Bereitung zu überwachen. 4. Von den Einsendern der zur Untersuchung eingesandten Weinproben sind erschöpfende Angaben über die Herkunft der Weine einzufordern. 5. Bei der Beurteilung des Extraktgehaltes ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Höhe desselben sehr von der Bildung des Glycerins abhängig ist, und daß diese Bildung selbst bei gleichem Traubenmaterial sehr verschieden verläuft. 6. Weine, welche infolge der Tätigkeit von Bakterien aus Äpfelsäure größere Mengen Milchsäure gebildet haben, zeigen einen höheren „säurefreien Extraktrest" als Weine, welche weniger Milchsäure enthalten. *A. Behre.*

Carlo Mensio und **A. Levi:** Vollständige Analysen von Weinen aus Norditalien. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, **37**, 549—578.) — Bei der Untersuchung norditalienischer Weine von der Pariser Weltausstellung 1900, im ganzen 228 Proben, fanden Verff: 1. Der Gehalt an flüchtigen Säuren, berechnet als Essigsäure, hält sich meist konstant auf 1 ‰ und erreicht selten 1,3 ‰; bei den wenigen Proben mit einem höheren Gehalte entdeckten Verff. unter dem Mikroskop stets Krankheitskeime, die das Sauergewordensein der Proben andeuteten. 2. Die Menge der Sulfate betrug, als Kaliumsulfat berechnet, etwa 0,5 ‰. 3. Das Verhältnis zwischen Alkohol in Gewichtsprozenten zu Glycerin hielt sich meist zwischen 7—9. 4. Die Bestimmung des Extraktes ergab volumetrisch oder gewichtsanalytisch bei herben Weinen mit weniger als 30 ‰ übereinstimmende Ergebnisse, während bei süßen Weinen Differenzen beobachtet wurden, die um so größer waren, je mehr Glykose im Wein vorhanden war. Für süße Weine empfehlen Verff. den Gebrauch der Tabellen von Halenke und Möslinger. *W. Roth.*

Karl Windisch: Über die Beschaffenheit des Filtrierasbestes. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 547—548.)

Trink- und Gebrauchswasser.

W. Spring: Wasserdurchlässigkeit von Sand, Lehm und Ton. (Naturw. Wochenschr. 1904, **3**, 554—557.) — Zu den vom Verf. angestellten Versuchen dienten hauptsächlich Glasröhren von 2 cm lichter Weite, in welche der mit Salzsäure gewaschene Sand eingeschlemmt wurde. Für Sand ergab sich, daß das Wasser nicht mit einer zur Breite des Filters umgekehrt und dem motorischen Drucke direkt proportionalen Geschwindigkeit verläuft. In sehr breiten Filtern verwischt sich die Wirkung des Druckes und das Wasser rückt im Wege der Durchtränkung vor. Der in einer gegebenen Gegend innerhalb einer Sandschicht herrschende Druck wird eine merkliche Wirkung auf die Filtriergeschwindigkeit nur bis auf einen kaum in Betracht zu ziehenden Abstand hin äußern können. Enthält der Sand verschieden große Körner, so bewirkt das durchsickernde Wasser nach und nach eine Umlagerung, indem die groben Sandkörner in die Tiefe dringen und die feineren an der Oberfläche zurücklassen. Bei Sand von gleicher Größe und Art der Körner zeigen die vertikalen

Filter, wenn man Sorge trägt, daß nicht verschiedene Ablagerungsdichte störend wirkt, eine im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Dickenzunahme abnehmende Durchlässigkeit; das Gesetz über die Ausflußgeschwindigkeit aus Kapillarröhren gilt nur für dünne Filter. Störend wirkt ferner der Gasgehalt des Wassers. Die unter Vermeidung der störenden Umstände ausgeführten Versuche ergaben, daß die Ergiebigkeit eines senkrechten Filters nur dann umgekehrt proportional zur Filterdicke zu stehen scheint, wenn der Druck eine gewisse Grenze (1 m Höhe der Wassersäule) überschreitet; bei schwächerem Druck dagegen nimmt die Ergiebigkeit mit der Mächtigkeit des Filters zu, weil da das Gewicht der Wassersäule zur vorwiegenden Geltung gelangt. Die Geschwindigkeit des Versickerns von Oberflächenwasser wird also nicht notwendig durch die Mächtigkeit der zu durchsickernden Schicht vermindert. Bei einem mit Wasser gesättigten Filter, welches freiwillig kein Wasser mehr entläßt, ließ sich das Volumen des in den Zwischenräumen der Sandkörner enthaltenen Wassers auf 49,29 % des Gesamtvolumens berechnen; durch Austrocknung reduziert sich jenes auf 28,074 % für den feuchten Sand, kommt also dann dem für die Zwischenräume von aus gleich großen sphärischen Körpern aufgebauten Aggregate berechneten (von 26 %) ziemlich nahe. Diese Volumenunterschiede legen die Annahme nahe, daß bei einem frei mit Wasser gesättigten Sande die Körner voneinander durch Wasserwände getrennt sind. Die Unterschiede steigern sich mit der Feinheit der Sandkörner. Temperatursteigerung vermehrt den Filterausfluß in gleichem Maße als sie die innere Reibung der Flüssigkeit verringert; der Filterausfluß ist der doppelte bei einer um etwa 30° gesteigerten Temperatur. — Versuche mit Lehm, bei denen die störende Wirkung der Luft ausgeschaltet war, zeigten, daß auch der Lehm durchlässig ist und zwar bis auf vermutlich 8 m übersteigende Tiefe; die Durchlässigkeit nimmt aber bald bemerkbar ab. — Eine 6 cm dicke Schicht aus mit Wasser gesättigtem Ton ließ Wasser andauernd, wenn auch langsam durchsickern. Andere Versuche zeigten, daß der Ton nur Wasser aufnimmt und zugleich für Wasser durchlässig ist, wenn er sich frei ausdehnen kann. — Es ergibt sich also, daß das Versickern des meteorischen Wassers im Boden nicht regelmäßig und entsprechend dem Aufbau aus im allgemeinen parallelen Schichten erfolgen kann. Die im Boden eingeschlossene Luft, welche dem Wasser zunächst Platz machen muß, bewirkt, daß das Versickern nur an beschränkten Stellen stattfindet, während die übrigen als Kanäle für die entweichende Luft dienen. Im übrigen wird ein erhebliches Versickern nur in denjenigen Landstrichen vor sich gehen, wo die Oberfläche in genügender Mächtigkeit von fließendem Wasser, von einer ruhenden Wasserschicht oder von schmelzendem Schnee bedeckt ist. Gelingt es dann aber dem Wasser, sich einen Weg zur Tiefe zu bahnen, so wird sein Versickern um so rascher erfolgen, je größere Höhen seine in gewissem Maße von der Mächtigkeit der Schichten bedingte Säule erreicht. Das Wasser wirkt dabei vorzugsweise durch sein Gewicht; hiermit führt es eine wirkliche Austrocknung der oberen Schichten herbei, infolge deren letztere von Wasser bis auf die durch Kapillarkräfte festgehaltene Feuchtigkeit entleert werden.

G. Sonntag.

Marboutin: Beitrag zur Kenntnis der Sandfilter. Offene Filter. (Compt. rend. 1904, **138**, 1008—1010.) — Die Untersuchungen des Verf.'s über den Sauerstoffgehalt von durch Sandfilter filtriertem Wasser ergaben: Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff unterliegt täglichen Schwankungen, hervorgerufen durch die Lebenstätigkeit der Algen. Das Maximum des Sauerstoffgehalts fällt auf den Abend nach Sonnenuntergang, das Minimum auf den Morgen nach Sonnenaufgang. Die Schwankungen können 6 mg im Liter und mehr betragen. Bei Filtern verschiedenen Alters kommt der Mindestgehalt an im filtrierten Wasser gelöstem Sauerstoff um so näher dem des Rohwassers, je jünger das Filter ist. Der Wert für den Mindestgehalt nimmt mit dem Alter des Filters ab. Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff kann den Sättigungs-

grad übersteigen. Für die Praxis ist hieraus zu folgern, daß 1. das „Reifen“ eines Filters angezeigt zu werden scheint durch den Wert der Tagesschwankungen (mindestens 0,5 mg) und die Abnahme des Tagesminimums im Gehalt an gelöstem Sauerstoff, 2. da der Höchstgehalt an gelöstem Sauerstoff sich am Tage und besonders bei Sonnenuntergang oder einige Stunden später bemerkbar macht, es wichtig ist, daß die Druckhöhe des Wassers über dem Filter während dieser Zeit nicht abnimmt, damit keine Gasentwickelung stattfindet, durch welche die filtrierende Schlammschicht zerrissen werden könnte. *G. Sonntag.*

L. Weeda: Reinigung von Trinkwasser durch Natursteinfilter System „Derigs“. (Cheemisch Weekbld. 1904, **1**, 587—596; Chem. Centralbl. 1904, II, 674.) — Versuche über die Anwendung von Natursteinfiltern zur Reinigung von Trinkwasser haben ergeben, daß dieselben schneller filtrieren als die gewöhnlichen Sandsteinfilter, und daß das von ihnen gelieferte Wasser dem von Sandsteinfiltern gelieferten an Qualität überlegen ist. *C. A. Neufeld.*

P. Miquel und **H. Mouchet:** Über eine bakterielle Reinigungsart von Quell- und Flußwasser mit Hilfe von feinem Sand. — (Compt. rend. 1904, **138**, 1245—1246.) — Das von den Verff. vorgeschlagene Verfahren besteht darin, daß das zu reinigende Wasser möglichst gleichförmig auf eine 1 m dicke Schicht von sehr feinem Sand, der auf einer gut drainierten Lage von Kies ruht, verteilt wird. Die auf das Filter gebrachte Wassermenge soll 400 ccm auf das Quadratmeter und die Minute nicht übersteigen, entsprechend einer Filtriergeschwindigkeit von 576 mm in 24 Stunden. *G. Sonntag.*

P. Miquel und **H. Mouchet:** Neuer Beitrag zur bakteriellen Reinigung der Quell- und Flußwässer mittels feinen Sandes. (Compt. rend. 1904, **139**, 236—238.) — An Stelle des früher benutzten (vergl. vorstehendes Referat) Sandes von 0,3 mm Korngröße wenden die Verf. neuerdings Seine-Sand von 0,6 mm Korngröße an, welcher in 1 bis 1,3 m dicker Schicht auf gewöhnlichen Sand gebracht wird, der seinerseits auf einer Kiesschicht ruht. *G. Sonntag.*

Georg Kühnemann: Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren. (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. 1904, **27**, 314—353). — Verf. hat im Auftrage der Königl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgungs- und Abwässerbeseitigung sehr ausführlich die einschlägige Literatur zusammengestellt und kritisch besprochen, sowie an der Hand von Gutachten, die von drei Spezialtechnikern eingefordert waren, die Frage nach der zweckmäßigsten Auswahl des Materials für Hauswasserleitungen erörtert. — Über die Einwirkung von Wasser auf Blei kann als feststehend angenommen werden: Der Luft-, bezw. Sauerstoffgehalt des Wassers ist von großem Einfluß; seine bleilösende Wirkung kommt besonders dann zum Ausdruck, wenn die Bleiröhren abwechselnd mit Luft und Wasser gefüllt sind. Der starke Angriff destillierten Wassers auf Blei erklärt sich großenteils aus dessen Luftreichtum. Enthält das Wasser Karbonate oder Sulfate, so kommt es zur Bildung eines die Bleioberfläche überziehenden unlöslichen Salzes, harte Wässer hemmen deshalb die Bleilösung, weiche Wässer sind nicht immer bleilösend, die Ursache liegt lediglich in dem Mangel an Karbonaten und Sulfaten. — Wasser von saurer Reaktion (Huminsäuren aus torfreichem Boden) bewirkt stets Bleilösung. Begünstigend auf die Bleilösung wirken Nitrate, etwas weniger Chloride. Bedeutend erhöht wird die Bleilösung bei Anwesenheit anderer Metalle (Kupfer, Zink, Zinn) infolge elektrolytischer Einflüsse. Daher wird auch legiertes Blei viel stärker angegriffen, als reines. — Sehr abweichend sind die Ansichten über den Einfluß der Kohlensäure. Einige

Forscher haben aus Laboratoriumsversuchen gefolgert, daß die Kohlensäure hemmende Wirkung besitze. Es liegen aber viele Beobachtungen und Erfahrungen bedeutender Fachmänner vor, die der Kohlensäure in ganz bestimmten Fällen einen hervorragenden Einfluß auf die Bleilösung des Wassers zuschreiben. Wahrscheinlich handelt es sich um eine gemeinsame Wirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure und zwar der letzteren, wenn sie im Überschuß vorhanden ist und dann auf die vorhandenen Bleiverbindungen lösend wirkt. Auch über den Einfluß organischer Stoffe (abgesehen von organischen Säuren) sind die Ansichten geteilt. Der in den Röhren herrschende Druck wirkt wohl nur insofern, als eine Druckverminderung die Bildung von Luftsäcken begünstigt. — Die bleilösende Wirkung des Wassers konnte in einigen Fällen beseitigt oder beschränkt werden durch Zusatz von Kalkspat (in Dessau, nicht in Emden, wo ein befriedigender Erfolg durch Sodazusatz erzielt wurde.) — Außer den gewöhnlichen Bleiröhren kommen in Betracht innen geschwefelte Bleiröhren, innen verzinnte Bleiröhren, Bleiröhren mit Zinneinlage von 0,5 bis 1 mm Stärke des Zinnkerns, verzinkte Schmiedeeisenröhren, gußeiserne asphaltierte Röhren, Kupferröhren. — Von den drei technischen Gutachten spricht sich nur das Gutachten II für die Verwendung von Bleiröhren unbedingt aus, indem es die Vorzüge, welche diese in technischer Beziehung gewähren, betont und behauptet, daß sich etwaige gesundheitsschädigende Wirkungen vermeiden, bezw. beseitigen lassen. Gutachten III äußert sich dahin, es lasse sich besonders bei großen Druckschwankungen nicht vermeiden, daß sich zeitweise in den höchstgelegenen Teilen des Versorgungsgebietes Luftsäcke in der Leitung bilden. In technischer Beziehung sei dem Eisenmaterial der Vorzug zu geben. Bei der Verwendung von Blei kämen nur geschwefelte oder durch Zinneinlage geschützte Rohre in Frage. Gutachten I will bei nicht bleilösendem Wasser für die Hausleitungsrohre ungeschützte Bleirohre zulassen und empfiehlt für bleilösende und weiche Wässer Zinnröhren mit Bleimantel. Für Hausleitungsröhren von 40 mm und mehr lichter Weite auch gußeiserne, innen und außen asphaltierte Muffenröhren als Anschlußleitungen. Schmiedeeiserne Rohre werden, da sie trotz der Verzinkung sehr stark dem Rostangriff ausgesetzt sind, vollständig verworfen. — Da die Gutachten keinen genügenden Anhaltspunkt für eine objektive Beurteilung des am zweckmäßigsten zu verwendenden Materials liefert, so unterwirft Verf. das in Frage kommende Material einer Betrachtung auf Grund der in der Fachliteratur niedergelegten Beobachtungen und Erfahrungen und gelangt zu nachstehendem Gesamturteil: 1. Die Auswahl des Rohrmaterials für Hauswasserleitungen darf nicht nach allgemeinen Gesichtspunkten geschehen, sondern muß von Fall zu Fall entschieden werden. 2. Die Beschaffenheit des Wassers und seine Einwirkung auf das Rohrmaterial ist für dessen Auswahl maßgebend. 3. In zweiter Linie kommen technische und ökonomische Gesichtspunkte in Betracht. 4. Bleiröhren sind in technischer und ökonomischer Hinsicht den Eisenröhren vorzuziehen. 5. Bevor für eine Wasserleitungsneuanlage Bleiröhren Verwendung finden, hat eine eingehende Analyse des Wassers und bei irgend welchen Zweifeln außerdem eine Prüfung auf seine etwaige bleilösende Eigenschaft an Ort und Stelle stattzufinden. Ferner ist für ein kontinuierliches Gefülltsein der Leitung unbedingt Sorge zu tragen. 6. Eisenröhren sind vorzuziehen, wenn außergewöhnliche Druckschwankungen in der Leitung bestehen; dies gilt hauptsächlich für bergiges Gelände. Kohlensäurehaltiges Wasser schließt aus technischen Gründen die Verwendung von Eisenröhren aus. 7. Können aus irgend einem Grunde weder Blei- noch Eisenröhren gewählt werden, so sind Bleiröhren mit Zinneinlage zu verwenden. Sie müssen jedoch technisch von tadelloser Ausführung sein, und sind teuer. 8. Innen geschwefelte oder verzinnte Bleiröhren bewähren sich nicht. 9. Asphaltierte gußeiserne Röhren können ihrer zu großen Mindestweite wegen (40 mm) zu Hausleitungen nicht verwendet werden, Kupferröhren kommen ihres hohen Preises wegen wenig in Betracht, im übrigen haben sie sich stets gut bewährt. *G. Sonntag.*

G. B. J. De Barbanson: Schleimbildende Bakterien. (Apoth.-Ztg. 1904, **19**, 864.) — Trinkwasser wurde auf einem Schiffe während der Reise fadenziehend. Es enthielt eine große Zahl von Bakterien, von denen eine sporenbildende Art starke Gallerthüllen erzeugte. Auch Infuse wurden durch diesen Pilz „lang."

A. Spieckermann.

Max Roloff: Physikalisch-chemische Grundlagen für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer. (Therapeut. Monatshefte 1904, **18**, 445—452 u. 525—530.) — Verf. versucht, die physikalisch-chemischen Prinzipien, welche bei der Frage nach der Wirkungsweise der Mineralwasser-Trinkkuren in Betracht kommen, zusammenzustellen und weist auf die bisher bei der Anwendung derselben begangenen Irrtümer hin. Die chemische Analyse ist heutzutage imstande, die hauptsächlichsten den Charakter eines Mineralwassers bestimmenden Bestandteile, denen die therapeutischen Wirkungen in erster Linie zugeschrieben werden, bis auf etwa 1 % genau festzustellen. Diese Fehlergrenze, ja selbst 5 % Fehler, ist bei der Herstellung eines Surrogates noch zulässig. Den Grund der Differenzen zwischen natürlichen und künstlichen Mineralwässern sucht man bei den Substanzen, die nur in minimalen Quantitäten vorhanden sind. Wenn aber eine Substanz in so geringer Menge eine wesentliche Wirkung haben soll, so muß sie verhältnismäßig viel oder hochwertige chemische Energie besitzen. Dann wird sie aber auch leicht chemische Reaktionen eingehen und folglich leicht nachzuweisen sein. Bei anderen Stoffen, wo die Grenze des quantitativen analytischen Nachweises tiefer liegt, ist auch keine so ausgeprägte therapeutische Wirksamkeit zu erwarten, wenngleich dies freilich nicht ausgeschlossen ist. Hierzu dürften die anorganischen Fermente zählen. Der Beweis für die Existenz geheimnisvoller, besonders wirksamer Stoffe, welche analytisch nicht nachzuweisen sind, ist bisher noch in keiner Weise erbracht worden. Verf. wendet sich gegen verschiedene, das Vorhandensein solcher Stoffe behauptende Autoren und hält es für sehr unwahrscheinlich, daß prinzipielle chemische Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Mineralwässern bestehen und daß es nicht möglich sein sollte, bei genügender Sorgfalt chemisch ganz identisches Mineralwasser herzustellen. Dies gilt selbst für die Wildwässer, deren anerkannte Wirksamkeit mit dem auffallend geringen Salzgehalte in Widerspruch zu stehen scheint. Verf. hat z. B. nachgewiesen (Ztschr. ges. Kohlens.-Ind. 1903), daß die Gasteiner Thermalquelle eine elektrische Leitfähigkeit besitzt, die 6-mal stärker ist als bei „gemeinem" Wasser und fast genau der von ihm für eine Salzlösung gleicher chemischer Zusammensetzung berechneten entspricht; auch der Temperaturkoeffizient ist durchaus normal. Die erfahrungsgemäß vorliegenden bedeutenden Abweichungen in der therapeutischen Wirkung erklärt Verf. daraus, daß die künstlichen Wässer die Originale nicht mit der nötigen Genauigkeit wiedergeben, besonders, wenn freie Kohlensäure in ihnen enthalten ist. Die Herstellung genügend treuer Kopien der Originalquellen ist nicht so ganz einfach und daher zu teuer, wird also meistens durch eine billigere annähernde Nachahmung ersetzt werden. Verf. beleuchtet dann die Frage vom Standpunkte der Ionentheorie und widerstreitet den Behauptungen Koeppe's und anderer Autoren. Da es im Rahmen eines Referates unmöglich ist, einen kurzen Auszug dieser ausführlichen Darlegungen zu geben, so seien Interessenten auf die Arbeit selbst verwiesen.

C. A. Neufeld.

F. Garrigou: Kolloidaler Zustand in den Mineralwässern; natürliche Oxydasen, ihre therapeutische Wirkung. (Compt. rend. 1904, **138**, 1067—1068.) — Verf. hat gefunden, daß die meisten der in Mineralquellen enthaltenen Schwermetalle im kolloidalen Zustande vorhanden sind und erst nach Zerstörung der organischen Stoffe durch Erhitzen analytisch bestimmt werden können. Große Mengen Abdampfrückstand des Wassers werden bei 130° getrocknet, dann mit

trockener Oxalsäure gemischt bei Rotglut im luftverdünnten Raum destilliert. Destillat und Rückstand werden getrennt untersucht und auf diese Weise Verluste durch Verflüchtigung von Metallen vermieden. Die kolloidalen Metallverbindungen stellen natürliche Oxydasen dar und hierauf lassen sich nach des Verf.'s Erfahrung wertvolle Indikationen für die therapeutische Verwendung der Mineralquellen gründen. *G. Sonntag.*

P. Curie und **A. Laborde:** Über die Radioaktivität der Gase aus Mineralquellen. (Compt. rend. 1904, **138**, 1150—1153.) — Die Verff. haben eine größere Anzahl von Mineralquellen untersucht. Die Menge der Radiumemanation war außerordentlich gering und im übrigen bei den verschiedenen Quellen sehr verschieden; am größten von den untersuchten Quellen war sie bei der von Gastein. Über die Rolle, welche den Radiumemanationen bei der physiologischen Wirkung insbesondere den indifferenten Thermen etwa zukommen könnte, maßen die Verff. sich ein Urteil nicht an. *G. Sonntag.*

H. Heim: Der Reinlichkeitszustand künstlicher und natürlicher Mineralwässer. (Hyg. Rundschau 1905, **15**, 169—174.) — Verf. hat Gustav Schütz veranlaßt, die Reinlichkeitsverhältnisse künstlicher und natürlicher Mineralwässer der verschiedensten Herkunft zu studieren. Schütz hat 157 Proben untersucht und seine Ergebnisse in einer Dissertation niedergelegt, über die Verf. berichtet. Die Aussaaten wurden meist auf einem neutral gestellten Nährboden von 5 % Gelatine, 0,75 % Agar und 1 % Pepton gemacht. 60 künstliche Selterswässer aus verschiedenen Orten Deutschlands hatten im Durchschnitt rund 14000 Keime; die Höchstzahl war nahezu 200000, die niederste, nur einmal vorhandene, 0. In der beigefügten Tabelle fällt unter den Städten mit niederem Keimgehalt am vorteilhaftesten Leipzig auf: außer einer keimfreien Probe finden sich 2 andere mit 40 und 80 Keimen. Ähnlich verhielten sich die Wässer aus Danzig, Kassel und Bromberg; Verf. hebt hervor, daß in diesen 4 Städten besondere behördliche Vorschriften über die bei der Herstellung zu verwendenden Wässer bestehen. In vielen Orten ist die Flaschenspülung sehr verbesserungsbedürftig. Schütz hat im Wasser eines Bottichs, in dem die Flaschen eingeweicht wurden, 4 Millionen Keime im ccm gefunden und festgestellt, daß Flaschen, die nach dem Einweichen mit Leitungswasser gespült waren, an eingefülltes steriles Wasser 83 Keime im ccm abgaben. Er fordert eine mehr nach der senkrechten zustrebende Lage der rotierenden Bürste, eine tägliche Auskochung derselben in heißer Sodalösung und unverzügliche Füllung oder rasche Trocknung der leeren Flaschen. Die ursprünglich in das Wasser gelangten Keime nehmen meistens mit der Zeit ab; die meisten werden wohl durch die Kohlensäure und insbesondere durch den herrschenden Druck geschädigt. Koli-Bakterien können sich im Selterwasser nicht lange halten. — Die natürlichen Mineralwässer, von denen 57 Sorten untersucht wurden, enthielten durchschnittlich 35000 Keime, also doppelt soviel wie die künstlichen Selterswässer! Auch hier war ein Wasser bakterienfrei (Levico) — was wohl seiner bakterienwidrigen Eigenschaft zuzuschreiben ist — enthielt dafür aber mehrere Schimmelpilzkolonien. Die höchste Zahl von nahezu $^1/_2$ Million Bakterien wies eine schon äußerlich minderwertige, faulig riechende Füllung von Karlsbader Mühlbrunnen auf. Fast die Hälfte der sämtlichen Wässer hatte eine Bakterienkeimzahl von über 10000; in den meisten Fällen ist diese auf unreine Füllung, Flaschen und Stopfen zurückzuführen. Manchmal fanden sich Strohreste in den Wässern; die an sich oft schlechten Korken waren vielfach von Bakterien durchsetzt usw. Als besten Verschluß erachtet Verf. Korkscheiben mit Metallkranz, der aufgepreßt wird. — Schließlich weist Verf. darauf hin, daß der vom Publikum für die natürlichen Mineralwässer bezahlte Preis in keinem richtigen Verhältnis zur Ware, insbesondere hinsichtlich ihrer Sauberkeit steht. Bei Flaschenbier sind Arbeit und Spesen ganz dieselben, der Betrag für die Verfrachtung stellt sich zwar niedriger, dies wird aber

durch den Wert des Inhalts reichlich aufgewogen; während das Wasser selbst doch gar nichts kostet. In Anbetracht der leichten Gewinnung und der Veränderung, die sie nach der Abfüllung erleiden, wird für die Tafel- und gar für die Mineralwässer zu Kurzwecken ein horrender Preis verlangt. Wenn ein Fabrikant ein gutes, reinlich zubereitetes künstliches Selterwasser um 7 Pfg. pro $^1/_2$ Liter an die Verbraucher abgeben kann (an die Wirte noch billiger), so muß das die Verwaltung einer Quelle zu noch billigerem Preise tun können, wenn sie gar keinen Zusatz zu machen hat, oder, wenn z. B. enteisent und Kohlensäure zugegeben werden muß, zu demselben Preise. Im Interesse der Einschränkung des Alkoholgenusses und der Ausdehnung des Absatzes fordert Verf. die Stellung eines kleineren Preises für die Brunnenwässer bei gleichzeitiger Wahrung größerer Reinlichkeit. *C. A. Neufeld.*

A. Goldberg: Über einige Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern bezw. aus verunreinigtem Kesseldampf (Brucit, dichtes Zinkoxyd, Stein und Schlamm aus eben demselben Kessel) und die Veränderung von zur Speisung verwendeten natürlichen Wässern im Dampfkessel. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 639—642.) — Fr. Schreiber (Chem.-Ztg. 1903, **27**, 327) beschreibt eine silbergraue, in dünnen Blättchen abschälbare glänzende Masse, welche sich in dünner Schicht im Dampfraum eines Kessels abgesetzt hatte und zu 82,10 % aus Magnesiumhydroxyd bestand. Verf. hat diese Masse auch öfter beobachtet, und hält sie in der Hauptsache für Magnesiumhydroxyd in der brucitischen Modifikation. Er hat gefunden, daß bei relativ hohem Kieselsäuregehalte eines weichen bezw. weniger harten Speisewassers die Magnesia im Kessel zur Bildung wasserhaltiger Silikate bezw. Doppelsilikate geneigt ist. — Verf. beschreibt dann einen aus einem nach dem Zinkreinigungsverfahren behandelten Wasser erhaltenen Kesselstein. Dieser dichte, derbe Stein von scheinbar gleichmäßiger Struktur und dem spezifischen Gewichte 4,0 enthielt 93,20 % Zinkoxyd. Wegen der Bildung des Zinkschaumes, der vom Dampf mit übergerissen wird, ist das Zinkreinigungsverfahren wenig empfehlenswert. — Weiter berichtet Verf. über die Untersuchung von Kesselstein und Kesselschlamm aus 3 mit demselben natürlichen Wasser gespeisten Kesseln. Das ungereinigte Wasser hatte 4,4 Härtegrade. Der Kesselstein enthielt in allen 3 Fällen die Hauptmenge des Kalkes in Form von Sulfat und Karbonat, während Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde und die Magnesia in bei weitem reichlicherer Menge in den Schlamm übergegangen waren. Der Stein war in allen 3 behandelten Fällen auch weit ärmer an organischer Substanz als der Schlamm. Die hinsichtlich des Kalkmagnesiaverhältnisses gemachten Beobachtungen stehen in vollem Einklang mit denen J. Rothstein's (Mitt. a. d. Praxis d. Dampfkessel- und Dampfmasch.-Betriebes 1899, **22**, 25.) Für Wässer jedoch, welche die Magnesia zum Teil als Chlorid, im wesentlichen aber als zur Bildung von Magnesiumhydroxyd weniger geneigtes Sulfat enthalten, und frei oder fast frei von Karbonaten sind, dürfte eine Anreicherung der Magnesia im Schlamm nicht zu erwarten sein. — Verf. beobachtete dann in 2 Fällen die Veränderung des Speisewassers im Kessel ohne Anwendung von Enthärtungszusätzen. Bei 18- bezw. 11-facher Konzentration war schon ein beträchtlicher Teil des Calciumsulfates zur Abscheidung gelangt; trotzdem war in beiden Fällen verhältnismäßig mehr Magnesia als Kalk aus dem Wasser entfernt worden. Dies dürfte vielleicht zum Teil wenigstens in Zusammenhang zu bringen sein mit der Tendenz des Magnesiumkarbonates, sich unter den obwaltenden Verhältnissen in ähnlicher Weise wie das Chlorid unter Bildung von Magnesiumhydroxyd umzusetzen. Wässer, welche die Magnesia aber ausschließlich oder vorwiegend als Chlorid, Nitrat oder Sulfat und auch nur wenig oder gar keinen Kohlensauren Kalk enthalten, werden dagegen infolge ihrer Konzentration im Kessel im allgemeinen eine Änderung des Kalkmagnesiaverhältnisses im entgegengesetzten Sinne erwarten lassen. Diese Erwar-

tung fand volle Bestätigung: Nach 26-facher Konzentration im Kessel war in einem Kesselwasser der Gehalt an Magnesia ungefähr doppelt so hoch wie der an Kalk, während im Speisewasser ungefähr 2¹/₃-mal soviel Kalk wie Magnesia enthalten war.

C. A. Neufeld.

Nicholas Knight: Notizen über das Weichmachen von hartem Wasser. (Chem. News 1904, **90**, 93—94.) — Durch Kochen von Wasser wird seine Härte nur vermehrt, da hierbei hauptsächlich die Karbonate gefällt werden und die Konzentration der Sulfate erhöht wird. Ein Wasser, das z. B. in 100000 Teilen 12,47 Teile Calciumkarbonat, 10,42 Teile Magnesiumkarbonat und 0,989 Teile Calciumsulfat enthielt, ergab nach 2 Minuten langem Kochen 9,27 Teile $CaCO_3$, 9,53 Teile $MgCO_3$ und 0,98 Teile $CaSO_4$, nach 10 Minuten 4,92 bezw. 9,75 bezw. 0,98 und nach 20 Minuten 4,25 bezw. 8,52 bezw. 0,98. Eine fast gleiche Wirkung wie das Kochen übte ein Zusatz von Kalkwasser zum Wasser von 1 zu 6 Teilen Wasser.

W. Roth.

A. Cavazzi und **L. Medri:** Über die Reinigung der natürlichen, in Dampfkesseln angewandten Wässer. (L'Industria chimica 1904, **6**, 95—98 und 109—112.) — Am vollkommensten ist natürlich die Reinigung durch Destillation. Verff. geben einen Überblick über die Reinigungsmethoden der Technik und empfehlen zur Ermittelung der erforderlichen Mengen von Kalk und Soda wie im großen zu verfahren. Verff. beschreiben auch die üblichen Analysenmethoden. *W. Roth.*

Vittorio Bonino: Ein praktisches Beispiel der Verbesserung eines Kesselspeisewassers. (L'Industria chimica 1904, **6**, 269—272.) — An einem Beispiel aus der Technik zeigt Verf., wie man auf Grund des Gehaltes eines Wassers an Karbonaten und Sulfaten die erforderlichen Mengen an Soda und Kalk zur Verbesserung des Wassers berechnen kann und wie sich die Verhältnisse in der Praxis zu stellen pflegen. Als allgemeine Forderung stellt Verf. auf, die Reagentien in mäßigem Überschuß zu verwenden, in der Wärme zu fällen und die Mischungen nur allmählich in dazu geeigneten Apparaten vorzunehmen. *W. Roth.*

Treumann: Zum Streit um die chemische Wasseruntersuchung. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, **10**, 395—404.)

E. Grahn: Springfeld's Betriebsvorschriften für Wasserwerke, welche das Wasser aus Flußtälern entnehmen. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1904, **47**, 1125—1127.)

Bock: Die Enteisenungsanlage der städtischen Wasserwerke Hannover. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1904, **47**, 1104—1108.)

F. Henrich: Über ein radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1757—1760.)

Patente.

Emil Fischer in Schöneberg bei Berlin: Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Ozon. D.R.P. 158603 vom 29. Mai 1903. (Patentbl. 1905, **26**, 541.) — Um Flüssigkeiten mit Ozon zu behandeln, das von dem Ozonapparat in den Sterilisationsturm eingeführt wird, führt man das Ozongasgemisch nach dem ersten Durchgang durch die Flüssigkeit vor seinem Entweichen ins Freie im schnellen Kreislauf durch eine zwischen dem oberen und unteren Teil des Sterilisationsturmes angeordnete Verbindungsleitung, zum Zwecke, das Ozon wiederholt in demselben Turm mit der Flüssigkeit in Berührung zu bringen und dabei die Ansammlung schädlicher Gase in dem Ozonapparat selbst zu vermeiden.

Chemische Werke „Hansa“, G. m. b. H. in Hemelingen bei Bremen: Verfahren zur Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung. D.R.P. 157373 vom 18. April 1902. Zusatz zum Patente 138754 vom 2. Juli 1901. (Patentbl. 1905, **26**, 171.) — Nach den Angaben des Hauptpatentes gelingt die Bildung löslicher Eisenarsenverbindungen aus den dort angegebenen Stoffen nur dann, wenn die Reaktion bei Ausschluß der atmosphä-

rischen Luft erfolgt. Man kann nun dieses Verfahren, soweit das Eindampfen und das Trocknen des Rückstandes unter diesen Bedingungen erfolgt, auch dazu benutzen, lösliche Trockenpräparate aus natürlichen Eisenarsenwässern zu gewinnen, welche Eisen und Arsen in unveränderter Form enthalten. Das vorliegende Verfahren besteht dementsprechend darin, daß man die natürlichen Eisenarsenwässer, wie z. B. Levicowasser unter Luftabschluß, d. h. unter Vakuum oder unter Einleiten inerter Gase, im besonderen von Kohlensäure, die noch gleichzeitig das Entweichen der natürlichen Kohlensäure verhindert, eindampft.

Arthur Ernest Krause in New-Jersey: Verfahren zur Entfernung von Öl und Fett aus Kondenswasser oder Abdampf. D.R.P. 156578 vom 1. Juni 1902. (Patentbl. 1905, 26. 198.) — Die Erfindung bezweckt die Entfernung von Öl und Fett aus Kondens- oder Kesselspeisewasser sowie auch aus anderen Wässern. Das neue Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man dem öl- oder fetthaltigen Wasser Serpentin, vorzugsweise in pulveriger Form, zufügt. Dieser Körper besitzt eine derartig starke Anziehungskraft für Öle und Fette, daß das Wasser nach kräftigem Mischen mit demselben und nach dem Abfiltrieren des gebildeten Konglomerats im wesentlichen fettfrei ist. Das Reinigungsmaterial kann nach seiner Benutzung durch Behandlung mit Petroleum, Benzin oder auf andere geeignete Weise von dem Öl befreit und von neuem in Benutzung genommen werden.

A. Oelker.

Abwasser.

M. W. Beijerinck: Durch Mikroben hervorgerufene Reduktionsvorgänge (Arch. néerland. scienc. exact. et nat. 1904, **9**, 131—157; Chem. Centrbl. 1904, I, 1579—1580). — Mannigfache Versuche zum Studium der durch Mikroorganismen verursachten Reduktionen führen Verf. zu folgenden Schlüssen: Die genannten Erscheinungen lassen sich entweder auf eine Sauerstoffentziehung oder eine Wasserstoffanlagerung zurückführen. Für die protoplasmatischen Körper, die diese Tätigkeit entfalten, schlägt Verf. die Bezeichnung Reduktase und Hydrogenase vor, die jedoch keine gewöhnlichen Enzyme sind, da sie durch Anästhetika inaktiv werden. An Stelle von Telluriten und Seleniten ist K_2TeO_4 zum Studium dieser Erscheinungen empfehlenswert, da es als schwaches Gift die Kulturen nicht beeinträchtigt; die Intensität der Tellurabscheidung gibt ein gutes Maß für die Reduktionskraft. Koli-Arten und Vibrionen sind anscheinend am stärksten wirksam. Hefen und Pilze reduzieren nicht. Verschiedene Hefen und Oidium lactis reduzieren freies Molybdäntrioxyd (MoO_3). Die organischen Ferrisalze sind geeigneter als die Ferrosalze zur Demonstration der Bildung von Sulfüren und Sulfiden durch aerobe Mikroben. Das so gebildete Ferrosulfid (FeS) ist sehr beständig, besonders in Bouillon oder Gelatine. Die Reduktion der Sulfate zu Schwefelwasserstoff durch aerobe Mikroben (Mikrospira-Arten) läßt eine artenreiche, an Schwefelwasserstoff angepaßte Flora und Fauna aufkommen und ermöglicht ferner nach der Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in elementaren Schwefel, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_4O_6$ neue Reduktionsvorgänge, zu denen diese Verbindungen den Ausgangspunkt bilden. Diese Umwandlung in Schwefelwasserstoff erfolgt sehr leicht durch Mikrospira und einige andere aerobe und anaerobe Mikroben. Es wurde eine neue anaerobe Art (Thiobacillus) entdeckt, die Schwefelwasserstoff auf Kosten der Sulfide bildet und nach schwacher Lüftung diesen Schwefelwasserstoff wieder zu Schwefel oxydiert. Kanalwasser und -schlamm enthalten in Unmassen 2 Bakterienarten, die ihre Kohlenstoffnahrung im Dunkeln aus Kohlensäure entnehmen. Bei der einen wird die hierzu nötige Energie durch die Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel oder von $Na_2S_2O_3$, bezw. $Na_2S_4O_6$ zu Natriumsulfat und Schwefel geliefert, bei der anderen durch Oxydation von Schwefel durch Reduktion eines Nitrates zu elementarem Stickstoff, bei Abschluß von Luft. Im Kanal- und auch im Meeresschlamm bilden sich demnach selbst in der Dunkelheit ständig organische Substanzen (Bakterienleiber) bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefelwasserstoff. Die zur Reduktion der Sulfate nötige Energie wird wie bei der gewöhnlichen Denitrifikation der organischen Nahrung entnommen. Der Sulfat- bezw. Nitrat-Sauer-

stoff ermöglicht demnach eine Art innerer Verbrennung und kann folglich Oxydations-Sauerstoff genannt werden, er kann jedoch das Leben auf die Dauer nicht unterhalten; hierzu sind fortgesetzt neue Mengen von freiem Sauerstoff erforderlich (Erregungs-Sauerstoff, oxygène d'excitation). Hiervon bedürfen die Aerobier große Mengen, die Anaerobier begnügen sich mit wenig. Streng genommen gibt es keine Anaerobier; die Bezeichnung mikroaerophile Bakterien wäre richtiger, doch nicht praktisch. Mit Hilfe von phosphoreszierenden Bakterien läßt sich in Kulturmedien die Gegenwart von freiem Sauerstoff leicht nachweisen. Dies gelingt sogar in Schwefelwasserstoffwasser und in gesättigten Sulfitlösungen. Dagegen sind Schwefelwasserstofflösungen, die in hermetisch geschlossenen Gefäßen durch Sulfatreduktion von Mikroben gebildet sind, frei von Sauerstoff. Das gleiche gilt für energische alkoholische Gärungen. Die Mikroben besitzen demnach die Fähigkeit, den freien Sauerstoff vollkommen aus ihrer Umgebung zu entfernen, während chemische Agentien hierzu nicht imstande sind. *C. A. Neufeld.*

C. Weigelt: Beiträge zur Lehre von den Abwässern. II. Kleine Mitteilungen. 1. Zur Bestimmung der Durchsichtigkeit von Abwässern. (Chem. Ind. 1904, **27**, 413—415.) — Zur Kontrolle für Kläranlagen hat Verf. unter Mitarbeit von Paul Schulz und H. Mehring einen Apparat konstruiert, der aus einer kleinen weißen Glasscheibe besteht, die einen Ring und ein Kreuz in schwarzer Farbe, 1,5—2 mm dick, trägt und an einem graduierten Glasstabe gestattet, das Verschwinden des Kreuzes und die Tiefe des Einsenkens an der Skala abzulesen. Durch Auf- und Abbewegen des Stabes erzielt man im Moment des Ablesens eine gleichmäßige Mischung mit dem Wasser und drückt die Durchsichtigkeit in cm der Skala aus. Bei Versuchen mit künstlich getrübtem Wasser zeigte sich der Einfluß des Trübungsmittels — angewendet wurde gefällte Tonerde, gefälltes Eisenhydroxyd, Magnesiumhydrat, Baryumsulfat, staubfein gemahlener Marmor und diluvialer, geschlemmter Lehm — sehr verschieden, je nach seiner mechanischen Beschaffenheit und seiner chemischen Natur. Man wird aber mittels des beschriebenen Apparates — Bezugsquelle: Dr. Rob. Müncke, Berlin, Louisenstraße — durch eine ständige Kontrolle die Trübstoffe eines Oberwasser abschätzen und die Leistungsfähigkeit von Abwasserreinigungsvorrichtungen überwachen können. Allerdings bedarf es noch erst der Beobachtungen aus der Praxis, um Normen hinsichtlich der Anforderungen aufzustellen, die man an ein Abwasser bezüglich Klarheit und Durchsichtigkeit wird stellen müssen. Seifen und Fettabgänge verursachen besonders leicht eine Undurchsichtigkeit des Wassers, indem durch den Kalk- und Magnesiagehalt der natürlichen Wässer unlösliche Seifen und fein verteilte Fettsäureteilchen ausgeschieden werden. Derartig getrübte Abwässer sind für die Fischerei unschädlich, aber für Rieselzwecke unbrauchbar. *W. Roth.*

C. Weigelt: Beiträge zur Lehre von den Abwässern. III. Über das Ausfällen von Eisen aus Abwässern. (Chem. Ind. 1904, **27**, 449—451 und 514—515.) — Verf. hat zunächst, gestützt auf eine Beobachtung, nach welcher die etwa 16 % Eisensalze enthaltenden Abwässer einer rheinischen Fabrik, bei einer entsprechenden Verdünnung mit Rheinwasser fast völlig eisenfrei gemacht werden konnten, in dieser Richtung vergleichende Versuche mit Rheinwasser, Spreewasser und Berliner Leitungswasser angestellt. Die für diese Versuche verwendeten Eisensalzlösungen enthielten, 3 % Eisen entsprechend, folgende Salzmengen in 1 l: 68,03 g Eisenchlorür, bezw. 86,96 g Eisenchlorid, 149,03 g Ferrosulfat ($FeSO_4 + 7$ aq.), 107,19 g Ferrisulfat [$Fe_2(SO_4)_3$]. Zur Ausführung der Versuche wurden je 10 ccm der Eisenlösungen mit soviel der betreffenden Wässer versetzt, bis die Eisenreaktion in den Filtraten verschwunden war. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Herkunft des angewendeten Wassers	Säurebindungsvermögen pro Liter entsprechend	Erforderliche Wassermenge in Litern:			
		Ferrochlorid ($FeCl_2$)	Ferrichlorid ($FeCl_3$)	Ferrosulfat ($FeSO_4$ + 7 aq.)	Ferrisulfat ($Fe_2(SO_4)_3$)
Rhein, etwas trübe	99,5 SO_3 bezw. 69,6 CaO	11	4	11	4
Spree	83,6 SO_3 bezw. 58,5 CaO	20	5	20	5
Berliner Leitungswasser	58,8 SO_3 bezw. 41,2 CaO	28	5,5	28	6,5
Aussehen der Niederschläge		Sehr fein verteilt, gelb, sich nicht absetzend	Rotbraun, sich schnell zusammenballend und flockig absetzend	Sehr fein verteilt, gelb, sich nicht absetzend	Rotbraun, sich schnell zusammenballend und flockig absetzend

Das Säurebindungsvermögen ist ausgedrückt in mg Schwefelsäure in 1 l bezw. den äquivalenten Mengen von Calciumoxyd. — Es ist aus der Tabelle, wenn auch, wohl infolge der ziemlich rohen Versuche, ohne weiteres nicht erklärbare Unregelmäßigkeiten obwalten, doch zu ersehen, daß die Niederschläge der Ferroverbindungen chemisch anders zusammengesetzt sein müssen, als die der Ferrisalze und daß die zur Ausfällung erforderlichen Wassermengen als etwa umgekehrt proportional dem Säurebindungsvermögen bezeichnet werden können. — Besonders bemerkenswert erscheint das viel intensivere Fällungsvermögen der Wässer gegenüber den Ferriverbindungen, obwohl den Ferroverbindungen für die Oxydation die 20—50-fache Sauerstoffmenge zur Verfügung stand. — Im Anschluss hieran wurde eine Methode geprüft, die in R. von Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie 1893, 39 von C. A. Hering besprochen ist und wo es heißt: „Die Reinigung der Lauge wird dadurch erzielt, daß man durch den ausfließenden Laugenstrom Luft durchbläst; nur muß die Lauge, um eine oxydierende Wirkung der Luft zu erzielen auf mindestens 35° erwärmt werden. Die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd ist nur nach dieser Erwärmung eine vollständige und dieses ist, wie die Oxyde anderer Metalle in der Lauge unlöslich." Es wurden zur Ausführung der Versuche dieselben Eisensalzlösungen benutzt, wie die oben erwähnten, und in diese 1/2 Stunde lang bei 35° C Luft eingeleitet. Das Ergebnis war folgendes:

Lösung	$FeCl_2$	$FeCl_3$	$FeSO_4$ + 7 aq	$Fe_2(SO_4)_3$
Niederschlag = % des vorhandenen Eisens	0,66	0	2,27	0

Eine Enteisenung von eisenhaltigen Abwässern auf diesem Wege ist demnach ausgeschlossen, wie auch nicht anders zu erwarten war; denn klare Lösungen von Ferriverbindungen bleiben bei dieser Behandlung völlig unverändert, und da ein Teil der in den Flüssigkeiten enthaltenen Ferroverbindungen durch den Luftsauerstoff in Ferriverbindungen übergeht, so kann auch diese Menge nach dem betreffenden Verfahren nicht zur Ausfällung gebracht werden. Wesentlich anders und besser verliefen Versuche, welche Verf. mit gemahlenem Kohlensaurem Kalk unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf anstellte. Es ergab sich hierbei, daß aus den Ferriverbindungen schon nach Verlauf einer halben Stunde bei 35° alles Eisen abgeschieden war, während die Ferroverbindungen nur zu einem Viertel bis zu einem Drittel des Gesamteisengehaltes Fällungen ergaben. Bei weiteren Versuchen stellte sich heraus, daß eine Erwärmung sich überhaupt erübrigte, wenn die Dauer der Einwirkung des Kohlensauren Kalkes verlängert wurde. Dieses Verfahren ist daher überall da sehr empfehlenswert, wo es sich um die Beseitigung von Ferriverbindungen handelt und Kohlensaurer Kalk billig zu haben ist. Im übrigen kommt jedoch Verf. auf Grund seiner

Untersuchungen zu dem Schluß, daß es zweckmäßiger sei, saure eisenhaltige Abwässer ohne vorherige Reinigung der Vorflut zu übergeben, vorausgesetzt, daß die betreffenden Gewässer wasserreich seien, als die Enteisenung vorher mit Ätzkalk oder Kohlensaurem Kalk zu bewirken. Denn während im ersteren Fall die Enteisenung durch das Wasser selbst schnell erfolge, würde im letzteren Fall, absolut genommen, eine viel stärkere Verunreinigung der Gewässer herbeigeführt. Lasse sich jedoch eine derartige Verunreinigung nicht vermeiden, so sei die Anwendung von Kohlensaurem Kalk derjenigen von Ätzkalk auf alle Fälle vorzuziehen. *A. Oelker.*

Mentzel: Baryum- und schwefelsäurehaltige Wässer auf Zeche de Wendel bei Hamm. (Glückauf 1904, **40**, 1012.)

F. Strube: Verwendung der Abwässer von Braunkohlenteerschweelereien zu Düngezwecken. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1787.)

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1904. Dem Rate der Stadt Chemnitz erstattet von Dr. H. **Lührig**, Direktor des chemischen Untersuchungsamtes. — Insgesamt wurden 8177 Gegenstände mit 8839 einzelnen Proben untersucht, und zwar 7144 für das Wohlfahrtspolizeiamt, 698 für sonstige städtische Behörden, 11 für Gerichts- und andere Behörden, 310 für Private, einschließlich Auslandsfleischbeschau und 676 aus eigener Veranlassung. Von den Proben waren 7389 Lebensmittel, 510 Gebrauchs- oder technische und 271 bakteriologische Gegenstände. Die Zahl der Beanstandungen betrug 965, wovon 937 = 12,7% auf Lebensmittel entfallen. Es wurden u. a. untersucht: 38 Früchte, 17 Bier, 54 Gemüse und -Konserven, 27 Spirituosen, 745 Butter, 70 Fruchtsäfte, 171 Essig, 177 Fleisch, 72 Mehl, Gries und Backwaren, 14 Honig, 107 Gewürze, 14 Käse, 64 Kakaopräparate, 11 Kunstspeisefette, 38 Limonaden, 65 Margarine, 22 Marmeladen, 5321 Milch, 17 Teigwaren, 28 Oleomargarin, 27 Speiseöle, 188 Schweineschmalz, 11 Thee, 116 Wasser, 82 Wein, 53 Wurst, 18 Zuckerwaren u. s. w. — Fleisch: 11% der Hackfleischproben enthielten Konservierungsmittel, meist Sulfite mit bis über 1000 mg Schwefeldioxyd im kg, 1 Pöckelfleisch mit 0,06% Borsäure. Krabben zeigten einen Borsäuregehalt von 1,05%. — Milch: Die Prozentzahl der Beanstandungen betrug 10,7. 66,6% der Vollmilchproben zeigten Fettgehalte über 3%. Bei 407 Proben war der Fettgehalt ungenügend, 147 waren gewässert, 3 zeigten über 10 mg Schmutz im Liter. — Butter: 23,4% der Proben waren zu beanstanden; in 5 Fällen lagen Zusätze von Fremdfett vor. — Gewürze: 1 Paprika enthielt 0,63% Blei in Form von Mennige. Grobe Gewürzfälschungen waren selten. — Fruchtsäfte: Die Beanstandungen betrafen meist Zusatz von Nachpresse zu Himbeersaft. — Marmeladen: Von 10 Proben wurden 8 wegen Gehaltes an Teerfarben, Stärkezucker und Salicylsäure beanstandet. 1 Himbeermarmelade enthielt 16% unlösliche Bestandteile, meist Kerne. — Spirituosen: 2 Liköre enthielten Stärkesyrup neben Rohrzucker. — Kakaopräparate: Einige Kakaoproben enthielten Maisstärke, 1 Schokoladenmehl erhebliche Mengen Getreidestärke. — Gebrauchsgegenstände: 2 Emailgeschirre gaben an 4%-ige Essigsäure 0,217—0,118 g Borsäure ab. — Auf die zahlreichen Einzelheiten des Berichtes sei aufmerksam gemacht. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Universität Jena in den Jahren 1903 und 1904, erstattet von Professor Dr. Hermann Matthes Vorstand des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes unter Mitwirkung von **Fritz Müller**, Nahrungsmittelchemiker, I. Assistent. Jena 1905. — Im Jahre 1903 wurden 520 und im Jahre 1904 1369 Untersuchungen ausgeführt, und zwar 1783 für Gemeinden, 74 für Staatsanwaltschaften, 32 für Private und 201 auf eigene Veranlassung. Die Zahl der Beanstandungen betrug 476 = 25,2%, wobei 116 wegen hohen Schmutzgehaltes beanstandete Milchproben nicht eingerechnet sind. Es wurden u. a. untersucht: 4 alkoholfreie Getränke, 23 Bier, 150 Butter, 2 Essig, 274 Fleisch, 35 Fruchtsäfte, Marmeladen etc., 10 Gemüse, Furchtdauerwaren, 141 Gewürze, 21 Honig, 12 Käse, 71 Kakaopräparate, 20 Konservensalze, 17 Suppenwürze, 151 Margarine, 461 Milch, 112 Mehl, Back- und Teigwaren, 9 Liköre, 28 Schweineschmalz, 15 Speisefette und Öle, 31 Wasser, 8 Wein, 146 Wurst, 19 Zuckerwaren, 98 Gebrauchsgegenstände u. s. w. — Fleisch: 1903 enthielten 65%, 1904 40,6% der Hackfleischproben Schwefeldioxyd bis zu 0,66% Natriumsulfit. — Wurst: 25% der Proben waren wegen Zersetzung, Mehlzusatz oder Zusatzes von Konservierungsmitteln oder Farbstoffen zu beanstanden. Von Konservensalzen wurde in Leber- und Cervelatwürsten Borsäure getroffen. — Fischkonserven: Krabben

enthielten 0,767 % Borsäure. — Milch: 1904 waren von 341 Proben 66 wegen Wässerung oder Abrahmung zu beanstanden; 85 Proben zeigten außerdem zu hohen Schmutzgehalt. — Butter: Grund der Beanstandung von 29 Proben war in einigen Fällen Unterschiebung von Margarine oder Oleomargarin für Schmelzbutter, in den meisten Fällen zu hoher Wassergehalt bis 33,49 %. Die Reichert-Meißl'schen Zahlen der 150 Butterproben lagen zwischen 26—32,2; die Verseifungszahlen zwischen 221—233. — Margarine: 45 % der Proben wurden nicht in der gesetzlich vorgeschriebenen Verpackung abgegeben. — Mehl und Teigwaren: Eiernudeln enthielten nur in seltenen Fällen Eisubstanz. Von 25 Reisproben enthielten 15 Speckstein von 0,2—1 %. Von 23 Graupen wurden 11 wegen Specksteinzusatzes von 0,1—0,7 % beanstandet. — Fruchtdauerwaren: Alle 8 Proben von Früchten enthielten Schwefeldioxyd in Mengen von 10,2 bis 95,5 mg in 100 g. — Marmeladen: Sämtliche untersuchten 6 Proben waren mit Stärkesyrup bis 65 % und Teerfarben verfälscht. — Auf die zahlreichen Einzelheiten des Berichtes, der in seiner Einleitung u. a. auch Angaben über Entstehung und Einrichtung der Anstalt enthält, sei hingewiesen. *C. Mai.*

Bericht des städtischen chemischen Laboratoriums Triest im Jahre 1904. Von **G. Timeus.** — Die Zahl der ausgeführten Untersuchungen betrug 3280; dazu kamen noch 385 bakteriologische Wasseruntersuchungen. Von insgesamt 2916 Proben Nahrungsmittel waren 749 = 20,43 % verfälscht. — Milch: Von 783 chemisch untersuchten Proben wurden 163 beanstandet. — Butter: Die Hauptverfälschung bestand in Unterschiebung oder Beimischung von Margarine; in einigen Fällen auch in Ranzigkeit und zu hohem Wassergehalt. — Öle: Olivenöl war oft mit Sesam- oder Baumwollsamenöl verfälscht. — Teigwaren: Viele Proben waren künstlich gefärbt. — Spirituosen: Der Alkoholgehalt der untersuchten Proben schwankte zwischen 33 und 45 %. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Obstwein. Die „Deutsche Nahrungsmittel-Rundschau" vom 16. April 1905 führt Seite 68—69 unter Bezugnahme auf ein Urteil des Reichsgerichts vom 9. Juni 1904 (Entsch. in Strafs. Bd. 37 S. 203[1]) aus, daß Obst- und Beerenweine in der Regel keine weinähnlichen Getränke seien.[2]) Diese Ansicht ist nach unserer Information durchaus irrig und geeignet den Beteiligten Unannehmlichkeiten zu bereiten. Erst kürzlich hat das Reichsgericht in einem Urteile vom 28. Februar 1905 (Entsch. in Strafs. Bd. 37 S. 423) seinen Standpunkt in jener Frage, wie wörtlich folgt, dargelegt:

„Welche Getränke als weinähnlich anzusehen sind, dafür sind bestimmte Normen so wenig wie im Gesetze von 1892 in dem von 1901 aufgestellt. Für die Entscheidung der Frage sind, von der Aufnahme der eingeschränkteren Definition des Begriffes Wein abgesehen, im neuen Gesetze wesentlich andere Grundlagen nicht gegeben, als sie im Gesetze von 1892 enthalten waren. Der Entscheidung wird daher hauptsächlich die Verkehrsanschauung zugrunde zu legen sein, wobei auf alle Unterscheidungsmerkmale von „Wein" gegenüber anderen Getränken Rücksicht zu nehmen ist. Die äußere Erscheinung in Aussehen, Geschmack, Flüssigkeitsgrad, wie der innere Gehalt an Zutaten u. s. w., die Gebrauchsbestimmung und die etwa daraus hergeleitete Bezeichnung werden besonders ins Auge zu fassen und danach der Gesamtcharakter des Getränks und die Ähnlichkeit dieses Gesamtcharakters mit dem bei Betrachtung der entsprechenden Eigenschaften des „Weins" sich für letzteres Getränk ergebenden Gesamtcharakter zu bestimmen sein. Innerhalb der Beratung des Gesetzentwurfs von 1901 wie seiner Vorläufer ist unzweideutig und widerspruchslos zum Ausdruck gelangt, daß ebenso ganz allgemein die sog. Kunstweine, wie auch die Obst- und Beerenweine unter den Begriff der weinähnlichen Getränke zu zählen seien. Man hat also ebensowenig erfordert, daß zu einem derartigen Getränke Traubensaft zur Verwendung gelange, wie daß es im Wege alkoholischer Gärung erzeugt sei. .... Mit der hier ausgesprochenen Anschauung tritt auch nicht die Entscheidung des I. Strafsenats des Reichsgerichts vom 9. Juni 1904 (Entsch. in Strafs. Bd. 37 S. 203[3]) in Widerspruch. In dieser handelt es sich um ein aus unvergorenem Traubensafte ohne jeden Alkohol bestehendes Getränk. Das Reichsgericht sprach aus, daß dieses Getränk mit Recht als nicht weinähnlich angesehen sei" .....

Nach diesen Ausführungen des höchsten deutschen Gerichtshofes werden die Obstwein-Fabrikanten und -Händler gut tun, die juristischen Darlegungen der „Deutschen Nahrungsmittel-Rundschau" nicht als maßgebend zu erachten.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1905, 9, 315.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift 1905, 9, 256.
[3]) d. i. die oben in bezug genommene Entscheidung.

77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran am 24. bis 30. September 1905. Wir entnehmen der in den letzten Tagen zur Ausgabe gelangten Einladung zur Versammlung nebst Tagesordnung die folgenden angemeldeten Vorträge, welche unsere Leser interessieren dürften:

5. Abteilung: Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Einführende: Ingenieur W. Pick-Meran-Töll, Hofrat Univ.-Prof. Dr. Löbisch-Innsbruck, Realschul-Prof. Zehenter-Innsbruck. — Schriftführer: Dipl.-Chemiker G. Schwab-Innsbruck, Demonstrator Cand. phil. Konschegg-Innsbruck. — Vorträge: 1. von Arlt (Wien): Über Fragen der Chemie des Portlandzementes. — 2. Donath (Brünn): Zur Kenntnis der fossilen Kohlen. — 3. Frank (Berlin): Thema vorbehalten. — 4. Löbisch (Innsbruck): Über Bilipurpurin.

5a. Abteilung: Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Einführende: Direktor K. Mader-S. Michele, Direktor Dr. Tollinger-Rotholz — Schriftführer: E. Boscarolli-Meran-Obermais, Fachlehrer A. Grimme-Rotholz — Vorträge: 1. Frank (Berlin): Thema vorbehalten. — 2. Kaltenegger (Brixen): Über die biologischen und technischen Bedingungen des Lebendtransportes von Fischen und anderen Wassertieren. (Mit Demonstration des neuerfundenen Fischtransportautomaten Hydrobion. — 3. Paufler (S. Michele): Die Degeneration des Oberinntaler Rinderschlages in S. Michele. — 4. Schindler (S. Michele): Die Analyse des Weines. — 5. Stutzer (Königsberg): Neue Erfahrungen über die analytische Ermittlung von verdaulichem Reineiweiß in Futtermitteln.

13. Abteilung: Pharmazie und Pharmakognosie.

Einführende: Apotheker Pohl-Meran, Univ.-Prof. Dr. Nevinny-Innsbruck. — Schriftführer: Apotheker Gulz-Meran, Apotheker Heß-Innsbruck. — Vorträge: 1. Bernegau (Hannover): a) Studien über die Kolanuß. b) Über tropische und subtropische Pflanzenkulturen. (Erläuterung durch Lichtbilder.) — 2. Dieterich (Helfenberg, Sachsen): Über einen neuen fossilen Kopal. — 3. Firbas (Wien): Thema vorbehalten. — 4. Jolles (Wien): Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung. — 5. Meyer (Essen a. d. Ruhr): Beitrag zur vergleichenden Fettuntersuchung. — 6. Pabisch (Wien): a) Botanisch-chemische Studien über einige Pfeilgifte aus Zentral-Borneo. Ein Beitrag zur Kenntnis der Pfeilgiftdrogen. b) Pharmakognostische Studien über einige Fischgiftwurzeln. — 7. Siedler (Berlin): Thema vorbehalten.

Außerdem sind in der medizinischen Hauptgruppe noch folgende unsere Leser interessierenden Vorträge angemeldet:

14. Abteilung: Laqueur (Bad Ems): Die chemischen Unterschiede des Kaseins und Parakaseins (d. i. des durch Lab veränderten Kaseins). — Neuberg und Löwy (Berlin): Zur Physiologie der Verdauung. — Pauli (Wien): Die Wanderung von Eiweiß im elektrischen Strom. — Siegfried (Leipzig): Über den allmählichen Abbau des Eiweißes.

16. Abteilung: Heim (Erlangen): a) Ein neues Verfahren zum schärferen Nachweis von Verunreinigungen des Fluß- und Trinkwassers. b) Einfachstes Bakterienfilter.

Stuttgart. Nachdem am 13. Juli 1904 an der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart für die Abteilung für Chemie einschließlich Hüttenwesen und Pharmazie eine neue Diplomprüfungsordnung erlassen worden ist, sind die auf Grund dieser Ordnung abgelegten Diplomprüfungen auf dem Gebiete der Chemie von dem Herrn Reichskanzler als gleichwertig mit der Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker im Sinne des § 16 Abs. 2 der Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker anerkannt worden.

Duisburg. Das städtische Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Duisburg wurde als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 anerkannt.

Schluß der Redaktion am 20. Juli 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 4. 15. August 1905. 10. Band.

Beiträge zur Analyse der Speisefette.

Von

Dr. W. Arnold.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt München.

Vom Vorsitzenden der Kommission für „Speisefette und Öle" der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker, meinem Chef, Herrn Professor Dr. R. Sendtner, wurde mir die kritische Prüfung der in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Verfahren zum Nachweise von Kokosfett in Speisefetten und anderen Surrogatfetten in Butterfetten übertragen.

Im nachfolgenden übergebe ich die im Laufe von anderthalb Jahren gewonnenen Erfahrungen der Öffentlichkeit. Wenn sich diese Veröffentlichung sehr verzögert hat, so möge dies damit erklärt werden, daß, einem Wunsche meines Chefs entsprechend, hierbei auch das jeweils im Amte einlaufende Material heranzuziehen war und ein Abschluß erst dann erreicht werden sollte, wenn einzelne Fragen, über die gegenwärtig noch widersprechende Ansichten zu bestehen scheinen, von verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet, einigermaßen geklärt waren. Gerade dieser Umstand, die Verteilung der Arbeit auf einen längeren Zeitraum, in dem mannigfaches Material geprüft werden konnte, dürfte vielleicht der Beachtung der nachfolgenden Mitteilungen förderlich sein.

Das Bestreben der praktischen Nahrungsmittelchemiker, die Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln von dem Ergebnis einer größeren Anzahl voneinander möglichst unabhängigen, analytischen Verfahren abhängig zu machen, hat auf dem speziellen Gebiet der Speisefettchemie in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gezeitigt. Allenthalben empfand man das Bedürfnis, ein möglichst vollkommenes Bild von der chemischen Zusammensetzung der Speisefette zu schaffen, sodaß man bestrebt war, bisher weniger beachtete Eigenschaften von Fetten, Fettsäuren oder Fettsäuregruppen analytisch zu verwerten.

Den Anstoß zu derartigen Versuchen gaben in erster Linie die immer häufiger beobachteten Verfälschungen von Speisefetten mit Kokosfett. Die sehr charakteristischen chemischen Bestandteile dieses Fettes lieferten die Grundprinzipien der Methoden, welche heute zum Nachweis derartiger Zusätze zu Speisefetten in Anwendung kommen. In erster Linie bleibt hier die vorzügliche Phytosterinacetat-Probe von A. Bömer zu erwähnen.

A. Juckenack und R. Pasternack[1]) benutzen zur Erkennung reiner Speisefette und deren Mischungen die verschieden hohen mittleren Molekulargewichte der

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 193.

nichtflüchtigen Fettsäuren, während E. Polenske[1]) seine Methode zum Nachweise von Kokosfett in Butterfetten auf den relativ hohen Gehalt der Kokosfette an flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren begründet.

Diese Methoden erfuhren verschiedenseitige Nachprüfungen, welche die Befunde der genannten Autoren teilweise nicht bestätigen konnten. So veröffentlichten im verflossenen Jahre A. Reinsch[2]) sowie A. Olig und Tillmans[3]) zwei Abhandlungen, die zeigten, daß insbesondere bei holländischen Butterfetten die mittleren Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren erheblich größeren Schwankungen unterliegen, als Juckenack und Pasternack gefunden haben. Nach jenen Arbeiten liegen diese Molekulargewichte zwischen 255 und 271,6; mit diesen Befunden stehen die Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium bisher gesammelt werden konnten, vollständig im Einklang. Die von Juckenack und Pasternack beschriebene Methode wurde hier aus bestimmten theoretischen Gründen verlassen und durch die später zu beschreibende ersetzt; immerhin glaubten wir nicht nur durch Heranziehung eines umfassenderen Analysenmaterials die Tatsache der erheblichen Schwankungen jenes Molekulargewichtes feststellen zu sollen, sondern es mußte auch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auf theoretischem Wege die Ursache solcher Differenzen und die Höhe des Molekulargewichtes selbst ermittelbar sei.

Derartige Fragen sind bei dem derzeitigen Standpunkt der Wissenschaft wohl bejahend zu beantworten, sie haben als Voraussetzung, daß man die Zusammensetzung eines Fettes kennt. Unter letzterer versteht man im vorliegenden Fall natürlich nicht die Kenntnis der einzelnen im Fett enthaltenen Fettsäuren und deren prozentualer Menge, sondern die bestimmter Säuregruppen. Praktisch führt man bei der Fettanalyse, soweit es sich um die Feststellung der hier interessierenden analytischen Konstanten — Reichert-Meißl'sche Zahl und Polenske'sche Zahl, mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren — handelt, eine Trennung der aus den Fetten freigemachten Gesamtfettsäuren in drei Gruppen aus:

a) in flüchtige wasserlösliche Fettsäuren,
b) in flüchtige wasserunlösliche Fettsäuren,
c) in nichtflüchtige Fettsäuren.

Kennt man daher den Gehalt eines Fettes an diesen drei Fettsäuregruppen, sind ferner die mittleren Molekulargewichte der die beiden ersten Gruppen ausmachenden Fettsäuren, sowie das mittlere Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren bekannt, so ist die Zusammensetzung eines Fettes in dem Sinne, wie man sie zur Ermittelung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Säuren bei Speisefetten benötigt, gegeben.

Der Gehalt eines Fettes an den beiden Gruppen der flüchtigen Fettsäuren und die mittleren Molekulargewichte der letzteren müssen analytisch bestimmt werden. Das Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren wird in einfacher Weise durch Rechnung gefunden. Da bei den einbasischen Fettsäuren Molekulargewicht und Verseifungszahl in dem einfachen Zusammenhang stehen, daß das Produkt beider = 56100 ist, wird

---

[1]) Arbeiten Kaiserl. Gesundh.-Amt 1904, **20**, 545 und diese Zeitschrift 1904, **7**, 273.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, **8**, 505; vergl. auch: M. Siegfeld, Milchwirtschaftliches Centralblatt 1905, **1**, 155.

[3]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 728; vergl. auch: Großmann und Meinhard, diese Zeitschrift 1904, 8, 237.

natürlich auch das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren bekannt sein, wenn deren Verseifungszahl ermittelt ist.

Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren wird aus der Fettverseifungszahl berechnet; man bestimmt den Gehalt eines Fettes an Gesamtfettsäuren, bezieht die Fettverseifungszahl auf $^1/_{100}$ dieses Gehaltes und rechnet den in Milligrammen ausgedrückten Kaliverbrauch auf 1 g Fettsäure um.

Die Ausbeute eines Fettes an Gesamtfettsäuren ist durch den Verseifungsprozeß selbst gegeben:

$$\begin{array}{l} R - COOH - CH \\ \qquad\qquad\qquad\; | \\ R - COOH - CH = 3\,R - COOH + C_3H_2. \\ \qquad\qquad\qquad\; | \\ R - COOH - CH \end{array}$$

Sobald also drei Moleküle = 3 × 56,1 g Kalihydrat bei einer Fettverseifung verbraucht sind, bedeutet dies für die angewandte Fettmenge einen Gewichtsverlust von 38 g (= C_3H_2). Es entsprechen also 3 × 56,1 = 168,3 g Kalihydrat einem Gewichtsverlust von 38 g oder 1 g Kalihydrat bewirkt einen solchen von $\frac{38}{168,3} = 0,2258$. Da wir aber die Verseifungszahl in Milligrammen Kalihydrat, bezogen auf 1 g Fett, ausdrücken, entspricht deren Einheit bei der Verseifung von Neutralfetten einem Gewichtsverlust von 0,0002258 g. Der beim Verseifungsprozeß durch Abspaltung von Glycerinrest entstehende Gewichtsverlust beträgt somit für 1 g Fett:

α) Verseifungszahl × 0,0002258.

Der Säuregehalt für 1 g Fett beträgt somit:

β) 1 — Verseifungszahl × 0,0002258.

Da diese Säuremenge ebensoviel Kalihydrat zum Verseifen nötig hat als 1 g ursprüngliches Fett, so beträgt:

γ) Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren (G.S.K.) =

$$\frac{\text{Verseifungszahl des Fettes}}{\text{Säuregehalt für 1 g Fett}} = \frac{\text{Verseifungszahl des Fettes}}{1 - \text{Verseifungszahl des Fettes} \times 0,0002258}$$

Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren ist ein summarischer Begriff, der die Anzahl Milligramm Kalihydrat angibt, welche zur Sättigung der in 1 g Gesamtfettsäuren enthaltenen flüchtigen (wasserlöslichen und unlöslichen) und nichtflüchtigen Fettsäuren erforderlich sind. Multipliziert man daher den jeweiligen Prozentgehalt der Gesamtfettsäuren an a) flüchtigen wasserlöslichen, b) flüchtigen wasserunlöslichen, c) nichtflüchtigen Fettsäuren mit den zugehörigen Verseifungszahlen, so muß die Summe dieser Produkte dem hundertfachen Wert der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren gleichkommen. Bezeichnet man den Gehalt der Gesamtfettsäuren an flüchtigen wasserlöslichen Säuren mit x, den an flüchtigen unlöslichen mit y, den an nichtflüchtigen mit z, die entsprechenden Verseifungszahlen mit K_1, K_2 und K_3, so ergibt sich:

$$x \times K_1 + y \times K_2 + z \times K_3 = 100 \times \text{G.S.K.}$$

Berechnet soll K_3 werden, d. h. die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren; löst man obige Gleichung nach K_3 auf, so ergibt sich:

$$\delta)\ K_3 = \frac{100 \times \text{G.S.K.} - K_1 \times x - K_2 \times y}{z}$$

Diese Berechnung hat zur Voraussetzung, daß Neutralfette vorliegen; die Fette des Handels enthalten stets, wenn auch oft nur geringe Mengen, freie Fettsäuren.

Diese bilden sich durch hydrolytische Spaltung von Triglyceriden, aus denen frische, unverdorbene Fette fast ausschließlich bestehen.

Durch solche Spaltungen bilden sich im Laufe der Zeit Di- und Monoglyceride neben freien Fettsäuren; werden die beiden ersteren weiter gespalten, so entstehen als Endprodukte Glycerin und freie Fettsäuren. Bestimmt man daher die Säurezahl, so kennt man diejenige Menge Kalihydrat der Verseifungszahl, welche beim Verseifungsprozeß keinen Gewichtsverlust bewirkt. Bei Anwesenheit von Mono- bezw. Diglyceriden wird dieser nicht eintretende Gewichtsverlust ziemlich ausgeglichen durch den erheblich größeren Gewichtsverlust, der beim Verseifen dieser Glyceride gegenüber den Triglyceriden eintreten muß. Sind Mono- und Diglyceride zum Teil in Glycerin und Fettsäuren gespalten, so entsteht durch den Verseifungsprozeß ein Gewichtsverlust, der kleiner ist als man nach der Verseifungszahl annehmen sollte; dieser Gewichtsverlust wird durch nichts ausgeglichen und kann zu kleinen Fehlern Anlaß geben.

Bei unverdorbenen Fetten, die einen normalen Säuregrad besitzen, ist nach den modernen chemischen Anschauungen der Säuregrad vorzugsweise auf die Bildung von Mono- und Diglyceride zurückzuführen, sodaß der Einfluß des Säuregrades auf den Säuregehalt eines Fettes praktisch vernachlässigt werden kann, zumal er bei Speisefetten, manche Butterfette und Öle ausgenommen, sehr gering ist.

Die Bemühungen, Beziehungen, welche auf theoretischem Wege ermittelt worden sind, durch das Experiment zu bestätigen, werden durch den Umstand erschwert, daß wir praktisch eine scharfe Trennung der einzelnen Fettsäuregruppen in dem Sinne, wie es die Theorie und die exakte Analyse fordern, nicht durchführen können; begründet ist diese Unmöglichkeit darin, daß manche der Verfahren, nach denen wir arbeiten, in theoretischer Hinsicht nicht ganz einwandfrei sind, und daß wir bei der Analyse physikalische Eigenschaften von Fettsäuren — Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit — benutzen, die nicht Eigentümlichkeiten ganz bestimmter Fettsäuren sind, sondern mit dem ansteigenden Molekulargewicht der letzteren ganz allmählich verschwinden. So bezeichnet man beispielsweise praktisch die Laurinsäure als nichtflüchtige Fettsäure, obwohl sie mit Wasserdämpfen und beim Erhitzen auf etwa 105° noch in erheblichem Maße flüchtig ist; tatsächlich bildet sie ja den Hauptanteil der nichtflüchtigen Fettsäuren von Kokosfetten. Ähnlich verhält es sich mit der Wasserlöslichkeit der Fettsäuren; sie nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht nur allmählich ab, sodaß bei der Analyse je nach Umständen eine bestimmte Fettsäure sowohl im Destillate bei der Reichert-Meißl'schen Zahl als auch unter den Säuren des Polenske'schen Filterrückstandes enthalten sein kann. Infolge der Flüchtigkeit der Laurinsäure mit Wasserdämpfen wird bei der Analyse die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren etwas zu niedrig ausfallen müssen, während man unter den flüchtigen wasserunlöslichen Säuren auch Laurinsäure antreffen wird, Tatsachen, die besonders bei der Analyse von Kokosfetten berücksichtigt werden müssen.

Nachdem aus solchen Gründen eine scharfe Trennung der Fettsäuren praktisch unmöglich ist, wird man eine ideale Übereinstimmung zwischen Praxis und theoretischen Forderungen nicht erwarten dürfen; immerhin wird man aber, wie die später folgenden Analysenergebnisse zeigen werden, bei Benutzung geeigneter Methoden analytisch Werte erzielen können, die, was die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren anbelangt, den theoretisch zu erwartenden Zahlen genügend nahe kommen; die erreichbare Genauigkeit in der Übereinstimmung theoretischer und praktischer Werte dürfte indessen genügen, die im folgenden ausge-

sprochenen Ansichten über die Höhe jenes Molekulargewichtes und die zwischen den einzelnen analytischen Werten bestehenden Beziehungen zu beweisen.

Bevor ich dazu übergehe, die Ergebnisse der Analyse der einzelnen Fettgruppen eingehender zu besprechen, ist noch die Arbeitsweise zu beschreiben, nach der die im folgenden niedergelegten analytischen Werte erhalten worden sind.

Kombiniertes Verfahren der Fettanalyse.

Nachdem allgemein anerkannt wird, daß eine einwandfreie Begutachtung von Speisefetten, besonders der Butterfette, in den meisten Fällen nur auf Grund eingehender Untersuchungen erfolgen kann, lag der Gedanke nahe, die einzelnen Untersuchungsverfahren zu verbinden, um ein Verfahren zu schaffen, welches die Bestimmung derjenigen Werte, die häufig zu ermitteln sind, rasch und einfach, unbeschadet der genügenden Genauigkeit, ermöglicht. Das in dieser Absicht ausgearbeitete Verfahren, das sich bisher im hiesigen Laboratorium gut bewährt hat, gestattet mit einer Wägung die Ermittelung folgender Werte:

a) Verseifungszahl,
b) Reichert-Meißl'sche Zahl,
c) Polenske'sche[1]) Zahl (sog. neue Butterzahl),
d) Mittleres Mollekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Zur Ausführung des Verfahrens benötigt man folgende Apparate und Lösungen:

a) Den nach Polenske's Angaben konstruierten Apparat,
b) zwei Büretten, welche das Ablesen von 0,03 ccm gestatten,
c) eine 10 ccm-Pipette,
d) die nach Bremer's Angaben mit 70 %-igem Alkohol hergestellte Lauge (10 ccm = 25 — 27 ccm alkoholische N.-Schwefelsäure),
e) alkoholische N.-Schwefelsäure (hergestellt mit 70 %-igem Alkohol),
f) 1/10 N.-Natron- oder Kalilauge,
g) eine Schwefelsäure, die im Liter 25 ccm konz. Schwefelsäure enthält.

Die Ausführung der kombinierten Analysen geschieht wie folgt:

5 g Fett werden in einem 300 ccm fassenden Schott'schen Kolben mit 10 ccm der alkoholischen Lauge in der von Bremer angegebenen Weise verseift. Nachdem die Verseifungszahl des Fettes festgestellt ist — wobei mit möglichst wenig Phenolphtaleïn zu arbeiten ist —, versetzt man die neutrale Seifenlösung mit 0,5 ccm alkoholischer Lauge und 20 g Glycerin. Alkohol und Wasser des Kolbeninhaltes werden nun durch Erhitzen über freier Flamme[2]) verjagt — meist genügen hierzu 8 bis höchstens 10 Minuten —, der syrupöse Rückstand mit 90 ccm ausgekochtem Wasser verdünnt, die so erhaltene Seifenlösung mit 50 ccm Schwefelsäure (25 : 1000) zersetzt, worauf nach Zusatz von Bimssteinpulver gemäß den Angaben von Polenske

[1]) Der Ausdruck „Neue Butterzahl" ist im folgenden durch „Polenske'sche Zahl" ersetzt; es geschah dies mit Rücksicht auf die übrigen Bezeichnungen, wie Köttstorfer'sche und Reichert-Meißl'sche Zahl, aber auch deshalb, weil man bei allen Fetten, die keine Butterfette sind, logischerweise nicht von „Butterzahlen" reden kann. Schließlich kann eine Bezeichnung wie „neu" ja keine dauernde Bezeichnung sein.

[2]) Vorsichtig auszuführen, da die Seifenlösung stark schäumt!

110 ccm abdestilliert werden. Die weiteren Ausführungen zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahl bleiben dieselben, wie sie von Polenske angegeben sind, nur daß man statt $^1/_{10}$ N.-Barytlauge eine $^1/_{10}$ N.-Natron- oder Kalilauge zur Titration verwendet. Bei dieser Anordnung lassen sich Verseifungszahl, Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl bei einiger Übung in etwa $1\,^1/_2$ Stunden ausführen.

Der die nichtflüchtigen Fettsäuren enthaltende Kolben wird fast bis zum Kolbenhals mit heißem destilliertem Wasser gefüllt; durch drehende Bewegung des Kolbens bewirkt man leicht eine sehr feine Zerteilung der verflüssigten Fettsäuren; man läßt diese sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln und beschleunigt die Erstarrung der Säuren durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser. Die sauere Flüssigkeit wird von dem Fettsäurekuchen abgegossen, der Kolben bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit destilliertem Wasser ausgewaschen, worauf man den zurückbleibenden Fettsäurekuchen durch Auffüllen des Kolbens mit heißem Wasser bis zum Hals nochmals verflüssigt; die Fettsäuren werden wiederum feinst zerteilt und hierauf wie das erste Mal zum Erstarren gebracht. Man gießt die Flüssigkeit vom Säurekuchen ab, wäscht den Kolben mit destilliertem Wasser nach und nimmt die festen Fettsäuren mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird etwa drei Stunden lang mit Chlorcalcium getrocknet und vom Filtrat der Äther abdestilliert. Man trocknet die Fettsäuren etwa $^3/_4$ Stunden bei 105°, bringt sie möglichst quantitativ in einen gewogenen etwa 60 ccm fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, fügt nach Feststellung des Gewichtes der Fettsäuren 10 ccm alkoholische Lauge hinzu und bestimmt in derselben Weise wie bei Fetten die Verseifungszahl der Fettsäuren.

Zur Entstehung und Begründung des kombinierten Verfahrens bleibt folgendes zu bemerken:

In der Absicht auf möglichst einfache Weise die einzelnen Bestimmungen zu einem analytischen Gang zu vereinigen, wurde naturgemäß zunächst untersucht, welche Ergebnisse man nach dem Bremer'schen Verfahren bei Benutzung des Polenske'schen Apparates ohne Zusatz von Glycerin erzielt. Hierbei zeigte es sich, daß die Polenske'schen Zahlen bei Butterfetten und hauptsächlich bei Kokosfetten erheblich zu niedrig ausfielen, während bei den Reichert-Meißl'schen Zahlen keine bedeutenden Unterschiede bemerkt werden konnten. Am geringsten waren jene Unterschiede bei Schweinefetten, Rindsfetten und ähnlichen Fetten, sowie bei Butterfetten mit niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahlen.

Die Ursache dieser Differenzen ist hauptsächlich in den verschieden hohen Siedetemperaturen von glycerinhaltigen und glycerinfreien Destillationsflüssigkeiten zu suchen; daß Glycerin-Natronlauge stärker verseifend wirke als die Bremer'sche Lauge, konnte nicht beobachtet werden. So blieb die Verseifungszahl von Kokosfett selbst nach einstündigem Verseifen mit 20 statt 10 ccm alkoholischer Lauge konstant; als man hierbei ohne Glycerinzusatz die Polenske'sche Zahl bestimmte, ergaben sich dieselben niedrigen Werte, die auch bei normaler Verseifungsdauer von fünf Minuten mit 10 ccm Lauge erhalten wurden; dasselbe Ergebnis hatte ein Versuch, bei dem die alkoholische Seifenlösung nach Zusatz von 2 ccm wässeriger Natronlauge 1 : 1 auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wurde. Fügt man aber dem nach dem Bremer'schen Verfahren behandelten, bereits mit Schwefelsäure zersetzten Kolbeninhalt 20 g Glycerin hinzu, so erhält man die höheren Werte, wie sie auch

nach dem Verseifen mit Glycerin-Natronlauge erzielt werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der drei analytischen Verfahren zusammengestellt:

Tabelle I.

a) Fette mit niedrigen Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen.

Bezeichnung des Fettes	Verseifungszahl	I. Nach Bremer (ohne Glycerin destilliert)		II. Nach Polenske		III. Kombiniertes Verfahren	
		Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske-sche Zahl
Margarine	196,6	0,33	0,4	0,4	0,48	0,4	0,5
Oleomargarin . .	199,4	0,50	0,4	0,5	0,53	0,45	0,5
Schweinefett . . .	197,7	0,22	0,4	0,35	0,5	0,25	0,53
Talg	197,7	0,70	0,4	0,55	0,56	0,6	0,55
b) Butterfette.							
—	227,4	24,8	2,0	25,0	2,3	24,7	2,5
—	228,0	—	—	23,5	2,0	23,2	1,8
—	222,9	—	—	23,4	1,85	23,1	1,8
—	223,7	—	—	24,0	1,9	23,9	1,85
—	232,4	—	—	27,3	2,15	27,15	2,3
c) Kokosfette.							
Fortschritt . . .	259,2	8,5	12,9	8,05	15,4	8,1	15,1
Palmin	259,1	7,3	13,6	7,4	15,8	7,1	15,65
Cesarine	258,7	7,6	12,7	7,4	15,3	7,2	15,4
Palmin	258,2	8,2	13,5	8,0	15,65	7,75	15,7
Cremin	259,8	8,6	12,4	8,6	15,3	8,4	15,6
d) Mischungen von Butterfett mit Kokosfett.							
Kokosfett 5 %	233,2	28,6	2,35	28,1	2,8	28,3	2,8
Kokosfett 10 „	231,0	24,5	2,4	25,1	3,0	24,5	3,1
Kokosfett 25 „	235,2	23,7	3,25	24,5	4,35	24,4	4,4
Kokosfett 30 „	236,8	21,4	4,9	22,0	5,5	21,3	5,5
Kokosfett 30 „	236,1	23,2	4,6	23,4	5,1	23,2	5,15
e) Mischungen von Oleomargarin mit Kokosfett.							
Kokosfett 5 %	200,4	1,3	0,70	1,95	0,85	1,75	0,9
Kokosfett 10 „	204,7	1,9	1,00	2,4	1,25	2,5	1,4
Kokosfett 20 „	211,7	3,65	2,15	4,0	2,4	4,2	2,4

Nachdem hierdurch ermittelt war, daß die Höhe der Polenske'schen Zahl mit dem Glyceringehalt der zu destillierenden Flüssigkeit im Zusammenhang steht und anzunehmen ist, daß die Höhe jener Zahl mit der Menge des jeweils zugesetzten

Glycerins fallen oder steigen dürfte, wurde, um mit Polenske's Vorschrift und Tabellen möglichst in Einklang zu bleiben, auch die von ihm angegebene Glycerinmenge von 20 g benutzt; es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß man auch mit weniger Glycerin auskommen kann, jedoch müßte dann erst experimentell festgestellt werden, ob die dann ermittelten Polenske'schen Zahlen mit denen des jetzigen kombinierten Verfahrens übereinstimmen.

Das Verjagen des Alkohols über freier Flamme bei Gegenwart von überschüssigem Kali schließt die Möglichkeit, daß bestimmte Ester des Fettes unverseift bleiben, aus. Nach unseren Erfahrungen hat sich dieses Verfahren sehr gut bewährt; es macht die Benutzung des Blasebalges überflüssig, schaltet also, soweit wie möglich, den Zutritt von Kohlensäure aus und führt rasch zum Ziel. Benutzt man zum Verdünnen der alkoholfreien Glycerinseifenlösung ausgekochtes Wasser, so erhält man bei der folgenden Destillation Flüssigkeiten, die nur sehr geringe Mengen Kohlensäure enthalten.

Daß bei Benutzung des von Polenske angegebenen Apparates die Reichert-Meißl'schen Zahlen trotz der Verschiedenheit der angewandten Methoden keine erheblichen Schwankungen aufweisen, geht aus den nachstehenden Versuchsergebnissen hervor, die bei kokosfettfreien Butterfetten erhalten wurden:

Reichert-Meißl'sche Zahlen:

a) Bremer's Verfahren (ohne Glycerin)	31,3	25,3	26,9	23,6	22,7	20,0	29,1	24,8
b) Polenske's Verfahren	30,8	24,8	26,3	23,2	22,4	19,7	28,9	24,5
c) Kombiniertes Verfahren	—	25,1	—	—	22,8	—	—	24,6

Da bei dem kombinierten Verfahren durch das Erhitzen über freier Flamme Alkohol und Wasser entfernt werden, das Lösen der sirupösen Seife und deren Zersetzung mit denselben Volumen ausgekochtem Wasser und Säure erfolgen, wie sie auch nach Polenske's Vorschrift verwendet werden müssen, so ist es ersichtlich, daß bei beiden Verfahren die Volumen der zu destillierenden Flüssigkeiten dieselben sind.

Bei der nachfolgenden Titration mit $^1/_{10}$ N.-Lauge ist der Übergang zwischen farblos und rosa ein ziemlich scharfer und die Flüssigkeit behält lange die Rosafärbung bei; die nach diesem Verfahren ausgeführten Doppelbestimmungen zeigten in bezug auf die Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl große Übereinstimmung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren kann ohne Bedenken der Destillationsrückstand benutzt werden; die in demselben noch enthaltenen flüchtigen Fettsäuren werden durch die Behandlung mit heißem Wasser entfernt, zumal es sich hierbei um recht geringe Säuremengen handelt. So entspricht beispielsweise eine Reichert-Meißl'sche Zahl von 30 bei Butterfetten einem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren von etwa 8 %. Erfahrungsgemäß bleiben etwa 10 bis 15 % der flüchtigen Säuren im Destillationsrückstand, im vorliegenden Fall also höchstens 1,2 g, bezogen auf 100 g Fett. Bei Verwendung von 5 g Fett bleiben also höchstens 0,06 g flüchtige Fettsäuren im Rückstand, die sich bei der wiederholten Behandlung mit heißem Wasser leicht lösen. Vergleichende Versuche haben auch ergeben, daß dieselben Verseifungszahlen für die nichtflüchtigen Säuren erhalten werden, gleichgültig, ob man nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack arbeitet, oder ob man die Fettsäuren des Destillationsrückstandes benutzt.

Wesentlich verschieden von dem Verfahren von Juckenack und Pasternack ist die Art, wie das Molekulargewicht selbst bestimmt wird. Hier bin ich der Ansicht, daß die Bestimmung des letzteren durch Titration in allen den Fällen nicht einwandfrei ist, bei denen die freien Fettsäuren leicht dazu neigen, lakton- oder anhydridartige Komplexe zu bilden. Erfahrungsgemäß bilden sich derartige Verbindungen häufig bei den isolierten Fettsäuren im Laufe der Zeit, besonders beim Erhitzen; bei der Titration der Säuren bleiben dann diese Verbindungen unberücksichtigt, sodaß in solchen Fällen die Verseifungszahl der Fettsäuren zu niedrig, und deren Molekulargewicht entsprechend zu hoch ausfallen muß. Auf diese Erscheinung, die auch bei den nichtflüchtigen Butterfettsäuren beobachtet werden kann, beziehen sich die Literaturangaben von A. Reinsch und anderen, nach denen die Molekulargewichte von Fettsäuren, die nicht sofort verarbeitet werden, häufig zu hoch ausfallen. Schließlich sei erwähnt, daß auf dem Unterschied zwischen „Neutralisationszahl" und „Verseifungszahl" von Fettsäuren ja sogar eine Methode [1]) zur Bestimmung der Menge der in den letzteren enthaltenen lakton- bezw. anhydridartigen Verbindungen begründet ist. Da die Bildung derartiger Verbindungen nicht immer eintritt, läßt sich ein Zusammenhang von Neutralisations- und Verseifungszahl nicht ermitteln, und man wird nur dann Ergebnisse, die der Wirklichkeit entsprechen, erwarten dürfen, wenn die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren nach der Fettverseifungsmethode ausgeführt wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die je nach Wahl des Verfahrens — Titration oder Rückverseifung — sich ergebenden Resultate für Neutralisations- bezw. Verseifungszahlen nichtflüchtiger Fettsäuren einiger Fettsorten zusammengestellt:

Tabelle II.

Nichtflüchtige Fettsäuren aus	Nach Juckenack u. Pasternack abgeschiedene Fettsäuren		Rückstand der Destillation	
	titriert	verseift	titriert	verseift
Butterfett	215,8	218,1	216,2	218,0
„	215,6	218,2	215,9	218,0
„	216,1	219,4	216,2	219,8
Kokosfett [2])	259,1	265,4	258,1	265,7
„	257,0	265,0	257,8	265,2
Oleomargarin	—	—	204,2	206,5
Rindsfett, sog. Rollenfett	—	—	202,3	205,05

Bei der Verseifungsmethode ist eine sofortige Verarbeitung der isolierten Fettsäuren nicht erforderlich; obwohl, wie die folgende Tabelle zeigt, Fettsäuren, die aus Schweinefett gewonnen waren, bis zu 17 Stunden bei 105° getrocknet wurden zeigte deren Verseifungszahl eine große Konstanz:

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 1904, 273.

[2]) Die Fettsäuren waren bereits 1/2 Jahr vorher isoliert.

Tabelle III.

Verseifungszahlen der nichtflüchtigen Fettsäuren eines Schweinefettes[1]) nach längerem Erhitzen auf 105°.

A. Fettsäuren in ätherischer Lösung, vorher 48 Stunden mit Chlorcalcium getrocknet.

Dauer des Erhitzens	3 ½ Stdn.	6 Stdn.	10 Stdn.	17 Stdn.
Verseifungszahl	206,6	206,2	206,5	206.4

B. Fettsäuren, nicht getrocknet.

Dauer des Erhitzens	1 ½ Stdn.	3 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	10 Stdn.
Verseifungszahl	205,4	205,3	205,5	205,9	206,0

Man wird natürlich zu vermeiden suchen, daß Fettsäuren unnötig lang erhitzt werden, da hierbei zwei Vorgänge, Oxydation der ungesättigten Säuren und Anhydrid- bezw. Laktonbildung Fehler bewirken können, die sich allerdings teilweise ausgleichen können, wenn beide Vorgänge gleichzeitig einsetzen.

Werden die nichtflüchtigen Fettsäuren in Äther gelöst, so ist, wie die Versuchsreihe B. der obigen Tabelle lehrt, ein Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium notwendig; Kollege Dr. Th. Merl an unserem Amte hat gefunden, daß dieses Trocknen umgangen werden kann, wenn die Fettsäuren in leichtsiedendem Petroläther, der kaum Wasser aufnimmt, gelöst werden. Auf diese Weise wird erheblich an Zeit gespart und es lassen sich dann sämtliche vier Bestimmungen innerhalb zwei bis drei Stunden ausführen.

Da zur Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren nur 3—3,5 g Fettsäure benutzt werden, ist ein äußerst genaues Arbeiten die Grundbedingung, um Ergebnisse zu erhalten, die den theoretischen Anforderungen genügend entsprechen. Von großer Bedeutung ist ferner die Tatsache, daß nach dem beschriebenen Verfahren nur mit einer Bürette, Pipette, Säure und Lauge gearbeitet wird. Es sind hierdurch die Fehler, die durch Apparate oder Titer bedingt sind, die aber, wenn sie auch kleine sind, gerade bei der Bestimmung von Verseifungszahlen erhebliche Differenzen bewirken können, möglichst ausgeschaltet. Wenn man bedenkt, daß bei der Bestimmung der Verseifungszahl unter Anwendung von 5 g Fett oder Fettsäuren ein Bürettenfehler von 0,1 ccm bereits eine Verschiebung der Verseifungszahl um eine Einheit bewirkt, so ist es klar, daß bei Benutzung von nur 3 g Fettsäuren ein Bürettenfehler von nur 0,05 ccm fast dieselbe Verschiebung der Verseifungszahl zur Folge haben muß; ähnliche Fehler bewirken geringe Unterschiede im Titer der benutzten Laugen, bezw. Säuren.

Bei vorsichtigem Arbeiten, wobei besonders auf das stets in gleicher Weise zu bewirkende Entleeren der Laugenpipette geachtet werden muß, wird die Methode gut übereinstimmende Werte geben. Die Übereinstimmung von Doppelversuchen allein genügt nicht, die Richtigkeit der Ergebnisse zu erweisen; den einwandfreien Beweis liefert erst die Übereinstimmung praktischer Ergebnisse mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Zu solchen Zwecken eignet sich vorzugsweise die Analyse von Schweinefetten oder Rindstalgen, da bei diesen Fetten, wie im folgenden näher ausgeführt werden soll, zwischen den Verseifungs-

[1]) Das benutzte Schweinefett zeigte folgende Werte:

Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl
197,5	0,3	0,48

Nach der Verseifungszahl des Fettes sollte die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren 206,2 betragen.

zahlen von Fett und nichtflüchtigen Fettsäuren sehr enge Beziehungen bestehen, die durch die Analyse auch bestätigt worden.

Teilt man die Speisefette nach ihrem Gehalt an flüchtigen Säuren und deren Löslichkeit in Wasser ein, so lassen sich die folgenden Gruppen unterscheiden:

1. Fette mit geringem Gehalt an flüchtigen Säuren: Schweinefette, Rindsfette (Talg, Oleomargarin), kokosfettfreie Margarine, Speiseöle (Olivenöl, Mohnöl, Sesamöl u. s. w.) — Gruppe I —.
2. Fette mit relativ hohem Gehalt an flüchtigen Säuren
   a) flüchtige Säuren größtenteils im Destillat gelöst: Butterfette — Gruppe II.
   b) flüchtige Säuren größtenteils in Tropfenform auf dem Destillat schwimmend: Kokosfette — Gruppe III —.

In dieser Reihenfolge sind im nachfolgenden die einzelnen Speisefette behandelt.

I. Fette mit geringem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

(Schweinefett, Rindsfett, kokosfettfreie Margarine, Talg, Oleomargarin u. s. w.)

Die Fette dieser Gruppe sind gemeinsam gekennzeichnet durch das Fehlen erheblicher Mengen flüchtiger Fettsäuren, sodaß die Reichert-Meißl'schen und die Polenske'schen Zahlen niedrig sind. Allgemein ausgedrückt, zeigen sie durchschnittlich folgendes analytische Bild:

Verseifungszahl 190—200 (bei Ölen meist unter, bei festen Fetten meist über 195)
Reichert-Meißl'sche Zahl 0,5
Polenske'sche Zahl 0,5
Säuregrade (ausgenommen manche Öle) bei frischen Fetten meist unter 5.

Infolge des geringen Gehaltes dieser Fette an flüchtigen Fettsäuren, dürfen hier, im Gegensatz zu den Butterfetten, Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahlen als Werte betrachtet werden, die den tatsächlichen Gehalt dieser Fette an flüchtigen Säuren anzeigen. Die zwischen den Verseifungszahlen der Fette und den nichtflüchtigen Fettsäuren bestehenden Beziehungen sind relativ einfache; der geringe Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bedingt, daß die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren nur wenig von der der Gesamtfettsäuren verschieden sein kann. Naturgemäß wird sie bei den nichtflüchtigen Fettsäuren etwas niedriger sein, als bei den Gesamtfettsäuren. Da erfahrungsgemäß der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nicht erheblich schwankt, kann man den Einfluß dieser Säuren auf die Höhe des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Säuren, oder was dasselbe heißt, auf deren Verseifungszahl in seinem Durchschnittswert berechnen.

Von den in der eingangs erwähnten Gleichung δ (S. 203) benutzten Größen müssen alle, mit Ausnahme von K_3, gegeben sein. Betrachtet man die Werte der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen als Ausdrücke des wahren Gehaltes dieser Fette an flüchtigen Fettsäuren, so sind, wenn für diese Zahlen als Durchschnittswert 0,5 gewählt wird, die Größen x, y und z gegeben. Bekannt müssen also nur noch die Molekulargewichte bezw. Verseifungszahlen K_1 und K_2 sein. Als durchschnittliches Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren wurde der bei Butterfetten beobachtete Wert von 100 eingesetzt, entsprechend der Verseifungszahl 561. Das Molekulargewicht der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren wurde nach dem von Juckenack und Pasternack angegebenen Verfahren durch Wägen der bei 100° getrockneten Seifenmenge bestimmt; es betrug bei einer Durchschnittsprobe von reinen Schweinefetten im Mittel 190,0, die Verseifungszahl somit 295,3. Bei dem

geringen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist für die Fette dieser Gruppe eine sehr genaue Ermittelung von Durchschnittswerten bedeutungslos, da die Menge dieser Säuren auf die Höhe des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren nur einen geringen Einfluß ausübt. Wie bereits erwähnt, berechnet sich die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren aus jener des Fettes (Formel γ S. 203). Nachdem man somit bei den Fetten dieser Gruppe für den Gehalt an den beiden Arten flüchtiger Säuren ziemlich konstante Zahlen annehmen darf, läuft hier die Frage nach dem Molekulargewicht nichtflüchtiger Säuren nur darauf hinaus, diejenige Konstante festzustellen, welche, von der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren abgezogen, diejenige der nichtflüchtigen Säuren liefert.

Da die Verseifungszahlen der hierher gehörenden Fette ungefähr zwischen 190 und 200 schwanken, wurde der Wert jener Konstanten für diese beiden Fälle durch Rechnung, wie folgt, ermittelt:

a) Zugrunde gelegt sei die Verseifungszahl 190. Einem Neutralfett mit der Verseifungszahl 190,0 entspricht ein Fettsäuregehalt von 95,7 %; es beträgt somit die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren 198,54. Eine Reichert-Meißl'-Zahl von 0,5 bedeutet aber einen Gehalt von 1 × 0,1 g Fettsäuren vom Molekulargewicht 100, bezogen auf 100 Gewichtsteile Fett. 100 g Fettsäure enthalten daher 0,105 g flüchtige wasserlösliche Säuren. In gleicher Weise zeigt die Polenske'sche Zahl 0,5 einen Gehalt von 1 × 0,19 g Fettsäuren vom Molekulargewicht 190 in 100 g Fett an, oder 100 g Gesamtfettsäuren enthalten rund 0,2 g flüchtige wasserunlösliche Säuren. Die Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren von Fetten dieser Gruppe ist, wie hoch deren Verseifungszahl auch sein mag, durchschnittlich die folgende:

0,105 % (rund 0,1 %) flüchtige wasserlösliche Säuren
0,200 % „ wasserunlösliche Säuren
99,695 % (rund 99,7 %) nichtflüchtige Säuren

= 100 % Gesamtfettsäuren.

Multipliziert man den Prozentgehalt an Gesamtfettsäuren der drei Säuregruppen jeweils mit der Verseifungszahl der die betreffende Gruppe bildenden Fettsäuren, so muß die Summe dieser Produkte den hundertfachen Wert der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren ergeben. Es muß also sein:

$$
\begin{array}{rcr}
0,1 \times 561 & = & 56,10 \\
0,2 \times 295,3 & = & 59,06 \\
99,7 \times \quad x & = & 19738,84 \\
\hline
100,0 \times 198,54 & = & 19854,00
\end{array}
$$

x bedeutet die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren und diese berechnet sich zu 198,0; es beträgt also die durch den Gehalt des Fettes an flüchtigen Fettsäuren verursachte Differenz zwischen den Verseifungszahlen der Gesamtfettsäuren und der nichtflüchtigen Fettsäuren 0,54 Einheiten. Diesen Wert wird man bei Neutralfetten mit der Verseifungszahl 190 von der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren stets abziehen müssen, um die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren zu erhalten.

b) Zugrunde gelegt sei die Verseifungszahl 200. Da der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren hier praktisch derselbe ist, wie im vorher behandelten Falle, so bleibt die prozentuale Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren auch dieselbe, verändern muß sich in geringem Maße der Gehalt des Fettes an Fettsäuren, sehr erheblich aber deren Verseifungszahl. Ersterer beträgt jetzt 95,5 %, letztere 209,5, sodaß folgende Beziehungen bestehen müssen:

$$
\begin{aligned}
0{,}1 \times 561 &= 56{,}10 \\
0{,}2 \times 295{,}3 &= 59{,}06 \\
99{,}7 \times x &= 20834{,}84 \\
\hline
100{,}0 \times 209{,}5 &= 20950{,}00
\end{aligned}
$$

Für x berechnet sich hier 209,0, sodaß zwischen den Verseifungszahlen der Gesamtfettsäuren und der nichtflüchtigen Fettsäuren hier eine Differenz von 0,5 Einheiten besteht. Ist die Verseifungszahl 190 zugrunde gelegt, so beträgt diese Differenz 0,54. Bei den Fetten der Gruppe I beträgt also, gleichgültig wie groß deren Verseifung ist, die Differenz zwischen den Verseifungszahlen der Gesamt- und nichtflüchtigen Säuren 0,5—0,6. Für die nachstehenden Berechnungen ist als Differenz durchwegs 0,6 angenommen; zieht man daher diese von der aus der Fettverseifungszahl sich ergebenden Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren ab, sô erhält man ziemlich genau die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren. Durch letztere ist natürlich auch das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren bestimmt, es beträgt:

56100 dividiert durch die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Die auf solche Weise aus den Fettverseifungszahlen durch Rechnung gefundenen Verseifungszahlen bezw. mittleren Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren stimmen mit den praktisch ermittelten Analysenwerten nach den Erfahrungen, die in der folgenden Tabelle IV niedergelegt sind, genügend überein:

Tabelle IV.

Verseifungszahl des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren	Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren	Berechnete Verseifungszahl der Fettsäuren
a) Margarine.					
196,0	0,5	0,53	204,1	274,9	204,5
197,1	0,6	0,48	205,4	273,05	205,7
197,1	0,6	0,50	205,1	273,5	205,7
195,5	0,55	0,50	204,0	275,0	203,95
196,6	0,30	0,48	205,8	272,6	205,2
b) Oleomargarine.					
197,5	0,4	0,48	206,5	271,6	206,1
196,4	0,4	0,50	205,6	272,75	204,9
197,1	0,4	0,55	206,3	271,95	205,7
197,7	0,4	0,50	206,1	272,3	206,3
197,1	0,4	0,45	206,4	271,8	205,7
198,0	0,3	0,50	206,1	272,3	206,7
c) Rindsfett.					
197,7	0,55	0,55	207,0	271,1	206,4
195,1	0,30	0,50	203,4	275,8	203,5
196,4	0,35	0,45	205,05	273,6	204,9

Verseifungszahl des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren	Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren	Berechnete Verseifungszahl der Fettsäuren
d) Schweinefette.					
196,3	0,4	0,50	205,3	273,2	204,9
195,4	0,4	0,53	203,5	275,8	203,8
197,3	0,5	0,50	205,9	272,6	205,9
196,5	0,45	0,55	206,0	272,4	205,1
196,1	0,5	0,50	204,9	273,8	204,6
195,5	0,4	0,50	204,5	274,3	203,9
196,6	0,35	0,55	205,1	273,5	205,1
196,9	0,3	0,48	205,4	273,1	205,5
196,2	0,3	0,50	205,0	273,6	204,7
196,4	0,3	0,55	204,4	274,4	204,9
196,0	0,2	0,50	204,4	274,4	204,5
197,1	0,7	0,55	205,6	272,8	205,7
199,7	0,4	0,50	208,5	269,1	208,6
196,6	0,55	0,50	205,2	273,4	205,1
195,7	0,3	0,45	205,1	273,6	204,2
197,0	0,4	0,50	205,4	273,1	205,6
196,0	0,4	0,53	203,7	275,5	204,5
195,8	0,35	0,50	205,0	273,7	204,3
196,7	0,3	0,52	205,3	273,2	205,3
195,3	0,4	0,55	204,1	274,9	203,7
196,0	0,3	0,50	205,1	273,5	204,5

Um für den Einzelfall die Berechnung der Verseifungszahlen bezw. Molekulargewichte der Gesamtfettsäuren zu ersparen, sind in der folgenden Tabelle diese Werte für die Fettverseifungszahlen 188,8 (Tristearin) bis 200 berechnet:

Tabelle V.

Verseifungszahl des Neutralfettes	Gehalt des Fettes an Fettsäuren	Verseifungszahl der Fettsäuren	Molekulargewicht der Fettsäuren	Differenz zwischen den Verseifungszahlen des Fettes und den Gesamtfettsäuren	Verseifungszahl des Neutralfettes	Gehalt des Fettes an Fettsäuren	Verseifungszahl der Fettsäuren	Molekulargewicht der Fettsäuren	Differenz zwischen den Verseifungszahlen des Fettes und den Gesamtfettsäuren
188,8	95,73	197,2	284,0	8,4	195,0	95,59	204,0	275,0	9,0
190,0	95,70	198,5	282,6	8,5	196,0	95,57	205,1	273,5	9,1
191,0	95,68	199,6	281,1	8,6	197,0	95,54	206,2	272,1	9,2
192,0	95,66	200,7	279,5	8,7	198,0	95,52	207,3	270,6	9,3
193,0	95,53	201,8	278,0	8,8	199,0	95,50	208,4	269,2	9,4
194,0	95,61	202,9	276,5	8,9	200,0	95,48	209,5	267,8	9,5

Da das Produkt von Verseifungszahl und Molekulargewicht der Fettsäuren 56100 beträgt, läßt sich jede der beiden Zahlen berechnen, falls die andere gegeben ist. Die Beziehungen beider kommen in der folgenden Tabelle zum Ausdruck; $a \times b = 56100$. Der spezielle Fall, in dem $a = b$ wird, ist bei 236,8 gegeben, wo $a^2 = 56074$ also rund 56100 ist.

Tabelle VI.

Berechnung des Molekulargewichts aus der Verseifungszahl der Fettsäuren bezw. umgekehrt.

Verseifungszahl	Molekulargewicht	Verseifungszahl	Molekulargewicht	Verseifungszahl	Molekulargewicht	Verseifungszahl	Molekulargewicht
197,2	284,0	208,0	269,7	218,0	257,3	228,0	246,0
198,0	283,0	209,0	268,3	219,0	256,1	229,0	245,0
199,0	281,9	210,0	267,1	220,0	255,0	230,0	243,9
200,0	280,5	211,0	265,9	221,0	253,8	231,0	242,9
201,0	279,1	212,0	264,6	222,0	252,7	232,0	241,8
202,0	277,7	213,0	263,4	223,0	251,6	233,0	240,8
203,0	276,3	214,0	262,1	224,0	250,4	234,0	239,7
204,0	275,0	215,0	260,9	225,0	249,3	235,0	238,7
205,0	273,6	216,0	259,7	226,0	248,1	236,0	237,7
206,0	272,3	217,0	258,5	227,0	247,1	236,9	236,8
207,0	271,0						

Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren beträgt bei Fetten mit der Verseifungszahl 190 nach Tabelle V 198,5; es besteht somit eine Differenz von 8,5. Da einem Anwachsen der Fettverseifungszahl um je eine Einheit, eine Vermehrung der Differenz um je 0,1 Einheiten entspricht (vergl. Tabelle V), so kann man den Wert der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren [1]), und somit auch den um 0,6 kleineren der nichtflüchtigen Säuren ohne weitere Hilfsmittel aus einer gegebenen Fettverseifungszahl berechnen.

[1]) = Verseifungszahl des Fettes + 8,5 + (Verseifungszahl des Fettes − 190) × 0,1.

Die oben mitgeteilten Analysen umfaßten 35 Untersuchungen. Bei diesen beträgt in 17 Fällen die Differenz zwischen den ermittelten und den berechneten Verseifungszahlen höchstens 0,3, bei 12 höchstens 0,6, bei 5 höchstens 0,9 und bei einem Fett 1,2; es besteht somit zwischen den analytisch bestimmten und den berechneten Werten eine genügende Übereinstimmung.

Bei Schweinefetten wurde das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren zwischen 269 und 276 liegend gefunden, entsprechend den Schwankungen, die bereits die Verseifungszahlen der Fette selbst aufweisen; es hat somit die Ermittelung des Molekulargewichts jener Säuren für den Nahrungsmittelchemiker dieselbe Bedeutung, wie die Kenntnis der Fettverseifungszahlen selbst; der praktische Wert solcher Bestimmungen beschränkt sich demzufolge lediglich auf eine Bestätigung der Fettverseifungszahlen.

II. Butterfette.

Während die Ermittelung des Molekulargewichtes nichtflüchtiger Säuren auf theoretischem Wege bei den Fetten der vorhergehenden Gruppe verhältnismäßig einfach ist, erschweren sich die Verhältnisse bei Butterfetten wesentlich. Die bei jenen Fetten angegebene Formel δ, nach der das Molekulargewicht zu berechnen ist, gilt natürlich auch hier; bei Butterfetten hat man es aber mit einem sehr wechselnden Gehalt an flüchtigen Säuren zu tun, der sich in den verschiedenen Werten der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen ausdrückt.

Nach jener Formel müssen folgende Werte bekannt sein:

1. Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren des Butterfettes.
2. Gehalt desselben an flüchtigen Säuren, und zwar:
   a) an wasserlöslichen,
   b) an wasserunlöslichen.
3. Die Molekulargewichte der die flüchtigen Säuren ausmachenden Säuregruppen.

Aus der Verseifungszahl eines Butterfettes berechnet sich nach den Formeln β und γ der Gehalt des Fettes an Gesamtfettsäuren und deren Molekulargewicht bezw. Verseifungszahl. Über den Gehalt an flüchtigen Säuren geben die Reichert-Meißl'schen und die Polenske'schen Zahlen Aufschluß; da diese Zahlen aber nicht den ganzen Gehalt des Fettes an flüchtigen Säuren zum Ausdruck bringen, sind sie nicht ohne weiteres in der erwähnten Formel rechnerisch verwertbar. Sie müssen daher durch eine Korrektion auf die Werte erhöht werden, welche dem tatsächlichen Gehalt an flüchtigen Säuren wenigstens annähernd entsprechen.

Praktisch kann eine quantitative Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren nach dem von Goldmann[1]) ausgearbeiteten Verfahren durchgeführt werden. Juckenack und Pasternack fanden durch wiederholte Destillation der nach dem Reichert-Meißl'schen Verfahren zurückbleibenden Fettsäuren, daß nur etwa 88% der Gesamtmenge an flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren bei dem Reichert-Meißl'schen Verfahren zur Titration gelangen. Der Gehalt eines Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren läßt sich berechnen, wenn man die Verseifungszahlen von flüchtigen (wasserlöslichen und wasserunlöslichen), nichtflüchtigen und Gesamtfettsäuren kennt; das Verhältnis der Mengen der flüchtigen löslichen zu den flüchtigen wasserunlöslichen Säuren ist durch die Werte der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen gegeben. Bei

[1]) Chem.-Ztg. 1888, 12, 808.

solchen Berechnungen wurde gefunden, daß die analytisch ermittelte Reichert-Meißl'sche Zahl um 12—14% erhöht werden muß, wenn sie auf den Wert gebracht werden soll, der den gesamten Gehalt an flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren zum Ausdruck bringt. Die Menge der überdestillierenden löslichen Fettsäuren bleibt also prozentual stets fast dieselbe, gleichgültig wie hoch der Gehalt eines Fettes an solchen Säuren ist; für letzteren ist die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl ein Maßstab. Daß es sich trotz der Verschiedenheit der Reichert-Meißl'schen Zahlen stets um einen ziemlich konstanten Prozentsatz übergehender löslicher Säuren handelt, sofern natürlich bei den einzelnen Versuchen nach derselben Methode und mit demselben Apparat (dem von Polenske) gearbeitet wird, läßt sich aus verschiedenen bekannten Tatsachen schließen. Zunächst ist hier zu erwähnen, daß die Reichert-Meißl'schen Zahlen bei Doppelversuchen sehr gute Übereinstimmung zeigen; es geht also bei der Analyse ein und desselben Fettes stets derselbe Prozentgehalt an flüchtigen wasserlöslichen Säuren über. Stellt man Mischungen von Butterfetten mit Fetten der Gruppe I her, so wird natürlich der Gehalt solcher Mischungen an flüchtigen löslichen Säuren entsprechend kleiner sein müssen, als bei dem ursprünglichen Butterfett. Analysiert man derartige Mischungen, so erhält man Reichert-Meißl'sche Zahlen, die mit den aus den Komponenten berechenbaren gut übereinstimmen, falls Mischungen vorliegen, die noch etwa 50% Butterfett enthalten. Diese Übereinstimmung hat aber zur Voraussetzung, daß der Prozentsatz überdestillierender löslicher Fettsäuren sowohl beim reinen Butterfett, als auch bei dessen Mischungen stets derselbe geblieben ist. Der Gehalt der Butterfette an flüchtigen löslichen Säuren schwankt bei Reichert-Meißl'schen Zahlen von 20—30 ungefähr zwischen 5 und 7%; diese Unterschiede sind kleiner als diejenigen, welche beispielsweise bei Mischungen von reinem Butterfett mit 50% Schweinefett entstehen. Wenn also bei solchen analytisch Reichert-Meißl'sche Zahlen erhalten werden, die noch gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, darf angenommen werden, daß bei den Butterfetten, deren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren überhaupt nur zwischen 5 und 7% schwankt, die Menge der überdestillierenden Fettsäuren prozentual annähernd die gleiche ist, gleichgültig wie groß die Reichert-Meißl'sche Zahl selbst ist.

Diese Annahme findet eine weitere Bestätigung in der Tatsache, daß bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl annähernd der doppelte Wert erzielt wird, wenn zur Analyse statt 5 g Butterfett 10 g verwendet werden.

Erhöht man also die gefundene Reichert-Meißl'sche Zahl um rund 13%, so ergibt sich der Wert, welcher im Sinne jener Gleichung δ rechnerisch benutzt werden kann. Der Gehalt an flüchtigen unlöslichen Säuren bleibt hinter dem der löslichen erheblich zurück; er beträgt ungefähr 8—10% der letzteren. Es wird daher diese Säuregruppe bei der Berechnung nur eine untergeordnete Bedeutung haben. Man wird sich von der Wirklichkeit nicht viel entfernen, wenn man zu rechnerischen Zwecken diejenige Polenske'sche Zahl wählt, welche zu der absoluten[1]) Reichert-Meißl'schen Zahl nach der Tabelle B von Polenske gehört.

Als letzte Bedingung hat jene Formel δ die Kenntnis der Molekulargewichte beider Arten flüchtiger Fettsäuren zur Voraussetzung. Über das Molekulargewicht der flüchtigen wasserlöslichen Säuren liegen die gut übereinstimmenden Angaben von Farnsteiner, Henriques, Juckenack und Pasternack vor, nach denen es

[1]) Unter absoluter Reichert-Meißl'scher Zahl ist im Nachfolgenden stets die um 13% erhöhte analytisch ermittelte Reichert-Meißl'sche Zahl zu verstehen.

zwischen 94 und 100 schwankt, meist aber näher bei 100 liegt; die Untersuchungen im hiesigen Institut, die nach der von Juckenack und Pasternack angegebenen Methode ausgeführt wurden, ergaben zwischen 97 und 101 liegende Werte. Durchschnittlich kann das Molekulargewicht dieser Säuren zu 98 angenommen worden.

Über das Molekulargewicht der flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren sind bisher nur wenig Literaturangaben[1]) vorhanden; ich habe es bei einer Reihe von reinen Butterfetten nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack bestimmt und hierbei zwischen 178 und 185 liegende Zahlen gefunden, durchschnittlich den Wert 181. Bei dem geringen Gehalt der Butterfette an diesen Säuren wird auch dann keine erhebliche Veränderung des durch Rechnung gefundenen mittleren Molekulargewichtes nichtflüchtiger Säuren erwartet werden können, wenn das wirkliche Molekulargewicht jener flüchtigen Säuren erheblich vom Mittelwert 181 verschieden sein sollte. Desgleichen werden kleine Schwankungen der Polenske'schen Zahl selbst auf die Berechnung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Säuren ohne besonderen Einfluß sein.

Erhöht man also die bei einer Butterfettanalyse gefundene Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen in der beschriebenen Weise und nimmt man als Durchschnittsmolekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren 98 bezw. 181 an, so hat man alle Werte, die bekannt sein müssen, um das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren zu berechnen; vorausgesetzt ist natürlich die Kenntnis der Verseifungszahl des Fettes.

Um nun diese Berechnung für den Einzelfall möglichst zu vereinfachen und den zwischen den einzelnen analytischen Werten bestehenden inneren Zusammenhang zum Ausdruck zu bringen, ist in der folgenden Tabelle VII der Versuch gemacht, auf Grund der bisherigen analytischen Erfahrungen ein Skelett von Zahlen zu konstruieren, das ein möglichst klares Bild über die wahrscheinliche Zusammensetzung von Butterfetten und Mischungen dieser mit Fetten der Gruppe I zu liefern imstande ist.

Tabelle VII.

Reichert-Meißl'sche Zahl (absolute)	Verseifungszahl des Fettes	Polenske'sche Zahl (absolute)	Gehalt des Fettes an Fettsäuren %	Verseifungszahl dieser Fettsäuren	Gehalt des Fettes an Fettsäuren			Zusammensetzung der Fettsäuren			Verseifungszahl	Molekulargewicht
					a) flüchtige		b) nichtflüchtige	a) flüchtige		b) nichtflüchtige	der nichtflüchtigen Fettsäuren	
					α lösliche %	β unlösliche %	γ Hehner'sche Zahl	α lösliche %	β unlösliche %			
	200		95,48	209,5			94,1				205,4	273,2
5	205	1	95,36	215,0	1,0	0,4	94,0	1,0	0,4	98,6	210,9	266,0
	210		95,25	220,5			93,9				216,5	259,1
	205		95,36	215,0			92,9				207,1	270,9
10	210	1,3	95,25	220,5	2,0	0,45	92,8	2,05	0,5	97,45	212,8	263,8
	215		95,14	226,0			92,7				218,4	257,0
	210		95,25	220,5			91,8				208,9	268,5
15	215	1,4	95,14	226,0	2,9	0,5	91,7	3,1	0,55	96,35	214,6	261,4
	220		95,02	231,5			91,6				220,4	254,5

[1]) Vergl. M. Siegfeld, Milchwirtschaftliches Centralblatt 1905, 1, 160—161.

Reichert-Meißl'sche Zahl (absolute)	Verseifungszahl des Fettes	Polenske'sche Zahl (absolute)	Gehalt des Fettes an Fettsäuren %	Verseifungszahl dieser Fettsäuren	Gehalt des Fettes an Fettsäuren: a) flüchtige α lösliche %	a) flüchtige β unlösliche %	b) nichtflüchtige γ Hehner'sche Zahl	Zusammensetzung der Fettsäuren: a) flüchtige α lösliche %	a) flüchtige β unlösliche %	b) nichtflüchtige	der nichtflüchtigen Fettsäuren: Verseifungszahl	Molekulargewicht
	215		95,14	226,0			90,7				210,7	266,4
20	220	1,4	95,02	231,5	3,9	0,5	90,6	4,1	0,55	95,35	216,5	259,1
	225		94,90	237,0			90,5				222,3	251,7
	220		95,02	231,5			89,5				212,3	264,7
25	225	1,8	94,90	237,7	4,9	0,65	89,4	5,2	0,7	94,1	218,2	257,1
	230		94,80	242,6			89,3				224,1	250,3
	225		94,91	237,0			87,9				213,6	262,6
30	230	3,0	94,80	242,6	5,9	1,1	87,8	6,2	1,2	92,6	220,0	255,0
	235		94,70	248,2			87,7				225,7	248,6
	230		94,80	242,6			86,5				215,4	261,4
35	235	4,0	94,70	248,2	6,9	1,45	86,4	7,2	1,5	91,3	221,5	253,2
	240		94,57	253,8			86,3				227,6	246,4

In dieser Tabelle ist der absolute Gehalt der Butterfette an flüchtigen Säuren durch die jeweiligen Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen ausgedrückt, die also den um 13 % erhöhten Werten der praktischen Analyse entsprechen. Als Molekulargewichte für die flüchtigen Säuren wurden die Mittelwerte 98 und 181 gewählt. Als Polenske'sche Zahlen sind die den gegebenen Reichert-Meißl'schen Zahlen entsprechenden Werte der Polenske'schen Tabelle B eingesetzt, wobei für Reichert-Meißl'sche Zahlen unter 20 die bei der Analyse von Mischungen beobachteten Polenske'schen Zahlen gewählt wurden. Auf Grund dieser Annahmen wurden nun die übrigen Angaben der Tabelle berechnet. Nachdem hier Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahlen den Gesamtgehalt an flüchtigen Fettsäuren ausdrücken müssen, seien sie kurz als „absolute" Zahlen bezeichnet. Wie die zu berechnenden Zahlen der Tabelle erhalten wurden, soll an dem folgenden Beispiel erläutert werden. Im Prinzip ist die Berechnung dieselbe, wie sie bei der vorigen Fettgruppe behufs Ermittelung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren benutzt wurde.

Beispiel: Es sei die Verseifungszahl 225, die absolute Reichert-Meißl'sche Zahl 30 und die Polenske'sche Zahl 3.

Aus der Höhe der Verseifungszahl ergibt sich, daß der Gehalt an Gesamtfettsäuren 94,91 % beträgt (Spalte 4 der vorstehenden Tabelle VII). Für diese Säuren berechnet sich eine Verseifungszahl = 236,96 (Spalte 5). Die absolute Reichert-Meißl'sche Zahl 30 bedeutet aber umgerechnet auf 100 g Fett einen Gehalt von 60 × 0,098 g = 5,88 % flüchtigen löslichen Säuren vom Molekulargewicht 98 (Spalte 6). In gleicher Weise zeigt die absolute Polenske'sche Zahl in bezug auf 100 g Fett 6 × 0,181 g = 1,09 % wasserunlösliche flüchtige Säuren vom Molekulargewicht 181 an (Spalte 7). Der Gesamtgehalt des Fettes an flüchtigen Säuren beträgt daher rund 7 %; bringt man diese vom Gesamtsäuregehalt 94,91 % in Abzug, so bleibt der

theoretische Wert der Hehner'schen Zahl = 87,9 übrig (Spalte 8). Wird der Gehalt des Fettes an diesen drei Fettsäuregruppen auf 100 g Fettsäuren umgerechnet, so ergibt sich die Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren (Spalten 9, 10, 11):

a) flüchtige wasserlösliche = 6,2 %
b) flüchtige wasserunlösliche = 1,2 %
c) nichtflüchtige = 92,6 %
= 100,0 %

Benutzt man jetzt die frühere Formel δ zur Berechnung der Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren, so ergiebt sich:

$$\begin{array}{rcl} 6{,}2 \times 571{,}4 & = & 3542{,}68 \\ 1{,}2 \times 308{,}7 & = & 370{,}44 \\ 92{,}6 \times \;\; x & = & 19782{,}88 \\ \hline 100{,}0 \times 236{,}92 & = & 23696{,}00 \end{array}$$

Für x berechnet sich als Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren 213,6 (Spalte 12) und aus dieser das mittlere Molekulargewicht $= \frac{56100}{213{,}6} = 262{,}6$ (Spalte 13).

Um nun zu veranschaulichen, welchen Einfluß bei Butterfetten das zwischen Verseifungszahl und absoluter Reichert-Meißl'scher Zahl bestehende Zahlenverhältnis auf die Höhe der Verseifungszahl, bezw. das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren ausübt, wurden die vorstehend gegebenen Berechnungen für jeden absoluten Reichert-Meißl'schen Wert unter Zugrundelegung dreier verschiedenen Fettverseifungszahlen durchgeführt. Theoretisch können zwischen den Verseifungszahlen der Butterfette und ihren absoluten Reichert-Meißl'schen Zahlen die drei Beziehungen bestehen:

a) Verseifungszahl — 200 = absolute Reichert-Meißl'sche Zahl
b) „ — 200 > „ „ „ „
c) „ — 200 < „ „ „ „

In der Tabelle sind folgende drei Fälle berücksichtigt:

a) Verseifungszahl — 200 = absolute Reichert-Meißl'sche Zahl
b) „ — 200 = „ „ „ + 5
c) „ — 200 = „ „ „ —5

Da in allen drei Fällen der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren derselbe bleibt, die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren aber sehr verschieden ist, muß sich naturgemäß auch die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren erheblich ändern. Bei einem Butterfett von der absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl 30 beträgt sie in den 3 erwähnten Fällen 220, 225,7 und 213,6, entsprechend den Molekulargewichten 255, 248,6 und 262,6.

Die Tabelle VII zeigt, daß zwischen den einzelnen analytischen Werten von Butterfetten enge Beziehungen bestehen. So ergibt sich bei Betrachtung der verschiedenen Zahlen, daß das zwischen Fettverseifungszahl und Reichert-Meißl'scher Zahl bestehende Zahlenverhältnis — die sogenannte Differenz — von der Höhe der Verseifungszahl bezw. dem Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren abhängig ist. Vergleicht man an Hand der Tabelle die Werte dieser Verseifungszahlen bei gleichen Differenzen, so findet man, daß jene mit zunehmendem Wert der Reichert-Meißl'schen Zahl ebenfalls steigen. Es ist daher die Verseifungszahl der nicht-

flüchtigen Säuren ein anderer Ausdruck für die Differenz unter Berücksichtigung der Höhe der absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl.

Da Erfahrungstatsachen der praktischen Analyse zur vorstehenden Tabelle die Grundlagen bilden, werden die in derselben berechneten Werte den wirklichen Verhältnissen auch ziemlich nahekommen müssen, sodaß man die Tabelle dazu benutzen kann, auf einfache Weise bei einem Butterfett der Praxis, dessen Köttstorfer'sche und Reichert-Meißl'sche Zahlen bekannt sind, die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren zu bestimmen. Zu diesem Zweck müssen folgende Werte bekannt sein:

1. Die absolute Reichert-Meißl'sche Zahl; wie bereits früher erwähnt, erhält man diese durch Erhöhung der analytisch ermittelten Reichert-Meißl'schen Zahl um 13 %.

2. Die Differenz zwischen absoluter Reichert-Meißl'scher Zahl und (Fett verseifungszahl —200).

3. Die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren, berechnet für den speziellen Fall, daß die Differenz zwischen Reichert-Meißl'scher Zahl und der um 200 Einheiten verminderten Verseifungszahl Null ist. Diese Zahl ergibt sich aus der vorstehenden Tabelle (Spalte 12, mittlerer Wert); berechnet man sie für alle zwischen 5 und 35 liegenden absoluten Reichert-Meißl'schen Zahlen, so erhält man die folgende Tabelle:

Tabelle VIII.

Ist Verseifungszahl —200 = der absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl, so berechnen sich als Verseifungszahlen der nichtflüchtigen Fettsäuren die folgenden Werte:

Reichert-Meißl'sche Zahl (absolute)	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren	Entsprechendes Molekulargewicht	Reichert-Meißl'sche Zahl (absolute)	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren	Entsprechendes Molekulargewicht
5	210,9	266,0	21	216,9	258,6
6	211,3	265,4	22	217,2	258,3
7	211,7	265,0	23	217,5	257,9
8	212,0	264,6	24	217,9	257,4
9	212,4	264,1	25	218,2	257,1
10	212,8	263,6	26	218,6	256,6
11	213,2	263,2	27	218,9	256,2
12	213,5	262,8	28	219,3	255,7
13	213,9	262,2	29	219,6	255,5
14	214,2	261,9	30	220,0	255,0
15	214,6	261,5	31	220,3	254,6
16	215,0	260,9	32	220,6	254,3
17	215,4	260,4	33	220,9	253,9
18	215,7	260,1	34	221,2	253,6
19	216,1	259,6	35	221,5	253,3
20	216,5	259,1			

4. Muß bekannt sein, welche Veränderungen die nach vorstehender Tabelle für eine bestimmte Reichert-Meißl'sche Zahl berechnete Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren erleidet, wenn jene nach Punkt 3 ermittelte Differenz nicht Null ist.

Diese Differenz kann einen negativen oder positiven Wert besitzen; die Tabelle VII gestattet aus Spalte 12 den Einfluß der Differenzeinheit auf die für die Differenz 0 bezogene Säureverseifungszahl zu berechnen; es geht aus jener Tabelle hervor, daß die durch die Differenz bewirkte Veränderung unabhängig ist von dem positiven oder negativen Charakter der ersteren. Sie ist in geringem Maße abhängig von der Höhe der absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl und beträgt bei einer solchen bis 20 für die Differenzeinheit 1,1, für höhere Reichert-Meißl'sche Zahlen 1,2. Hat die Differenz einen positiven Wert, so ist das Produkt aus 1,1 bezw. 1,2 und der Differenz von der Säureverseifungszahl der vorstehenden Tabelle abzuziehen, im anderen Fall hinzuzuzählen. Für Butterfette kommt allein der Faktor 1,2 in Betracht; nur bei Mischungen mit Fetten der Gruppe I mit absoluten Reichert-Meißl'schen Zahlen unter 20 kommt der Faktor 1,1 zur Anwendung.

Nach diesem Verfahren wurde die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren bei reinen Butterfetten und Mischungen mit Fetten der Gruppe I berechnet und mit den analytisch ermittelten Zahlen, die nach der eingangs beschriebenen Methode erhalten wurden, verglichen; die Ergebnisse sind in der Tabelle IX zusammengestellt. Für die Erläuterung der Art der Berechnung mögen zunächst einige Beispiele aus der Praxis hier angeführt werden:

I. Reichert-Meißl'sche Zahl = 26,5; Verseifungszahl = 225,6. — Die absolute Reichert-Meißl'sche Zahl beträgt also 30,1. Verseifungszahl —200 = 25,6; ist also kleiner als 30,1, sodaß die Differenz den Wert +4,5 besitzt. +4,5 × 1,2 = +5,4. Zur absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl 30,1 gehört nach Tabelle VII für die Differenz 0 eine Säureverseifungszahl = 220. Zieht man von dieser 5,4 ab, so verbleibt die berechnete Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren = 214,6, während durch Analyse 214,0 gefunden war.

II. Reichert-Meißl'sche Zahl 26,4; Verseifungszahl 231,0; absolute Reichert-Meißl'sche Zahl also 29,9; Differenz = 1,1; zur absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl 29,9 gehört für die Differenz 0 die Säureverseifungszahl 220,0; somit beträgt die berechnete Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren des vorliegenden Fettes 220 + 1,1 × 1,2 = 221,3; während durch Analyse 220,8 gefunden wurde.

III. Reichert-Meißl'sche Zahl = 24,1; Verseifungszahl 227,4; absolute Reichert-Meißl'sche Zahl = 27,3. — Die Differenzzahl ist also fast 0; es gilt also hier der zur absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl 27,3 gehörige Wert der Tabelle; dieser beträgt 219,0, welche auch durch die Analyse gefunden wurde.

Tabelle IX.

No.	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Polenske'sche Zahl		Verseifungszahl der Fettsäuren		Molekulargewicht der Fettsäuren	Bemerkungen	
			ist	soll sein	gefunden	berechnet			
1	8,0	207,1	1,4	—	210,9	210,4	266,0	Mischungen mit Fetten der Gruppe I	Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren über 262.
2	10,1	209,4	1,0	—	211,0	210,8	265,9		
3	14,0	212,4	1,3	—	211,4	211,2	265,4		
4	23,6*[1])	220,6	1,55	1,66	211,9	211,5	264,7	—	
5	26,4	225,1	2,1	1,95	213,4	214,2	262,9	—	
6	22,1	221,2	1,5	1,52	213,7	213,6	262,5	—	
7	29,7*	227,0	2,2	2,75	213,2	213,4	263,2	Butteröl!	

[1]) Über die Bedeutung der *, ** und *** siehe unten Seite 234 und 237.

No.	Reichert-Meißl'sche Zahl	Verseifungszahl	Polenske'sche Zahl		Verseifungszahl der Festsäuren		Molekulargewicht der Fettsäuren	Bemerkungen
			ist	soll sein	gefunden	berechnet		
8	24,7	225,1	—	—	214,4	215,3	261,6	Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 259 und 262.
9	24,0	224,0	1,55	1,70	214,5	215,1	261,5	
10	25,5	225,7	2,05	1,85	214,9	215,8	261,0	
11	26,5	225,6	1,90	1,95	214,0	214,6	262,1	
12	21,8	222,9	—	—	215,1	215,9	260,8	
13	20,9	221,2	—	—	215,1	214,8	260,8	
14	19,8**	220,4	—	—	215,6	215,0	260,1	
15	24,9	225,7	2,1	1,8	215,5	216,3	260,3	
16	22,8**	222,3	1,57	1,58	215,0	214,3	260,9	
17	21,3**	222,4	1,7	1,43	215,0	215,9	260,9	
18	25,0	225,2	2,0	1,80	215,3	215,6	261,3	
19	21,5**	222,0	—	—	215,0	215,2	260,9	
20	23,8	224,2	1,75	1,68	215,4	215,5	260,5	
21	23,3	223,1	2,0	1,63	216,0	214,8	259,7	
22	27,7	228,6	2,3	2,25	216,0	217,0	259,7	
23	26,6	227,9	—	—	216,6	217,2	259,0	
24	25,8	228,5	—	—	216,7	218,1	258,9	
25	27,5	227,4	1,9	2,1	216,4	215,8	259,2	
26	23,5	225,2	1,85	1,65	216,6	217,2	259,0	
27	24,1	226,8	1,90	1,71	217,7	218,4	257,7	Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren unter 259.
28	22,0	225,0	1,55	1,5	217,8	218,2	257,5	
29	26,3	229,1	2,1	1,93	217,9	218,9	257,4	
30	28,6	229,1	2,0	2,4	217,8	216,8	257,5	
31	24,6	228,5	2,2	1,75	218,9	220,0	256,2	
32	24,7	227,4	2,3	1,77	218,0	218,2	257,8	
33	24,9	226,3	1,9	1,8	218,0	217,0	257,3	
34	24,6	228,4	1,9	1,77	218,2	218,7	257,1	
35	26,3	228,7	2,3	1,93	218,2	218,7	257,1	
36	26,4	229,0	2,35	2,00	218,4	218,9	256,8	
37	24,7	227,9	2,2	1,77	218,4	219,2	256,8	
38	25,1	227,5	2,05	1,80	218,0	218,3	257,3	
39	24,6	226,2	2,15	1,76	217,8	217,4	257,5	
40	24,1	227,4	1,8	1,7	219,0	219,2	256,1	
41	23,9	228,5	2,2	1,7	219,7	220,6	255,3	
42	28,2	230,0	2,0	2,2	219,3	218,4	255,8	
43	26,4***	231,0	2,15	1,94	220,8	221 2	254,0	
44	32,9	234,8	—	—	220,4	219,5	254,5	
45	28,1***	233,0	2,25	2,23	221,8	222,2	252,9	
46	24,5	228,5	2,15	1,75	221,3	220.2	253,4	
47	29,5	235,2	—	—	222,8	223,3	251,8	
48	21,1	231,8	2,1	2,00	222,3	221,6	252,4	
	Analysen von A. Reinsch (Diese Zeitschrift 1904, 8, 505):							
49	26,8	223,5	2,05	2,0	212,8	212,1	263,6	—
50	25,9	222,4	—	—	212.5	211,4	264,0	—
51	22,8	217,3	—	—	209,0	208,4	968,3	—
52	19,7	213,8	1,3	—	208,4	207,6	269,2	—

Nach dieser Tabelle weichen die für 48 Fette berechneten Verseifungszahlen in 44 Fällen nicht mehr als eine Einheit von den analytischen Werten ab. Eine erheblich bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis konnte wohl nicht erwartet werden, nachdem die Berechnungen von bestimmten Annahmen abhängig gemacht worden sind. Schwankungen im Molekulargewicht flüchtiger wasserlöslicher Fettsäuren beeinflussen die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren nur unbedeutend; eine Erhöhung des ersteren um eine Einheit, erhöht die letztere etwa um 0,1.

Der praktische Versuch bestätigt daher, daß die sogenannte Differenz nur ein anderer Ausdruck für die Höhe der Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren ist. Die absolute Höhe der letzteren ist abhängig von dem Gehalt des Butterfettes an Laurin- bezw. Myristinsäure oder an beiden. Der erheblich größere Gehalt an diesen Säuren unterscheidet die Butterfette von den Fetten der Gruppe I. Bei diesen hat deshalb die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren einen niedrigeren Wert als bei den meisten Butterfetten. Bei vielen Butterfetten des Handels ist die Differenz zwischen Verseifungszahl und Reichert-Meißl'scher Zahl annähernd 200; Fettmischungen, die derartige Verhältnisse aufweisen, können aus Schweinefetten durch Zusatz von Buttersäureglycerinester allein nicht hergestellt werden. Derartige Mischungen können zwar Reichert-Meißl'sche Zahlen haben, wie sie bei den letzterwähnten Butterfetten angetroffen werden, in bezug auf die „Differenz" werden sie aber von letzteren verschieden sein.

Mischt man nämlich einem Schweinefett von der Verseifungszahl 198,0 5 % Buttersäureglycerinester hinzu, so muß die entstandene Mischung folgenden analytischen Befund geben:

Verseifungszahl des Fettes	215,9
Reichert-Meißl'sche Zahl (absolut)	24,8
Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren	207,3
Molekulargewicht „ „ „	270.6

Ersetzt man aber in dieser Mischung fünfzehn Teile Schweinefett durch Laurinsäureglycerinester, so wird sich das analytische Bild zu folgendem umgestalten:

Verseifungszahl des Fettes	225,7
Reichert-Meißl'sche Zahl (absolut)	24,8
Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren	218,6
Molekulargewicht „ „ „	256,5

Während das letztere Analysenbild dem bei vielen deutschen Butterfetten erhaltenen sehr nahe kommt, zeigt das Zahlenverhältnis der ersten, laurinsäurefreien Mischung viel Ähnlichkeit mit den Analysenzahlen holländischer Butterfette. (Vergl. die 3. Analyse von A. Reinsch in der Tabelle IX S. 222.)

Es läßt sich hieraus schließen, daß die Verschiedenheit beider Butterfettsorten in bezug auf die Differenz chemisch durch den schwankenden Gehalt an Laurin- oder Myristinsäure, oder an beiden, zu erklären ist.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen deutlich, daß mit der Änderung des mittleren Molekulargewichts der nichtflüchtigen Fettsäuren stets eine Verschiebung der sogen. „Differenz" Hand in Hand geht. Bei reinen Butterfetten ist der Wert der Differenz sehr verschieden; nach Juckenack und Pasternack bewegt sich diese zwischen — 3,5 und + 4,25. Solche erheblichen Unterschiede müssen sich natürlich in sehr verschiedenen Verseifungszahlen bezw. Molekulargewichten der nichtflüchtigen Fettsäuren ausdrücken, sodaß die von Juckenack und Pasternack aufgestellten

Grenzwerte jener Molekulargewichte, als viel zu eng bemessen, kaum aufrecht erhalten werden können. Ein großer Teil der Butterfette weist ja Molekulargewichte auf, die innerhalb jener Grenzen liegen; so entsprechen nach obiger Tabelle IX etwa 40% der untersuchten Fette den Anforderungen von Juckenack und Pasternack, während bei den meisten jene Molekulargewichte tiefer, bei wenigen höher liegen. Diese Tatsachen werden auch durch die Analysen nachweisbar unverfälschter Butterfette, die unter Aufsicht ausgebuttert wurden, bestätigt. Bei diesen schwankte das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 256,8 und 262,5.

Tabelle X.
Analysen bestimmt reiner Butterfette.

No.	Verseifungszahl des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl		Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren		Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren
			ist	soll sein	gefunden	berechnet	
1	225,7	24,9	2,10	1,80	215,5	216,3	260,3
2	221,2	22,1	1,50	1,52	213,7	213,6	262,5
3	222,3	22,8	1,57	1,58	215,0	214,3	260,9
4	222,4	21,3	1,75	1,43	215,0	215,9	260,9
5	228,7	26,3	2,30	1,93	218,2	218,7	257,1
6	229,0	26,4	2,35	1,98	218,7	218,9	256,5
7	224,0	24,0	1,55	1,70	214,5	215,1	261,5

III. Kokosfette.

Solange es sich um die Feststellung der Reinheit von Kokosfetten handelt, ist es nicht notwendig, die Eigenschaften der Fettsäuren zur Beurteilung heranzuziehen; hier genügt die Bestimmung der Refraktion, der Jod- und Verseifungszahl des Fettes selbst. Anders verhält es sich, wenn Kokosfett in anderen Speisefetten nachgewiesen werden soll; für derartige Zwecke ist die Kenntnis der Zusammensetzung von reinen Kokosfetten und der Eigenschaften der flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren von Bedeutung.

Von den Fetten der Gruppe I sind die Kokosfette wie Butterfette durch ihren verhältnismäßig hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren gekennzeichnet. Zwischen Butterfetten und Kokosfetten besteht in bezug auf die flüchtigen Fettsäuren folgender charakteristische Unterschied:

Während bei Butterfetten die bei der Analyse erhaltenen Mengen wasserlöslicher flüchtiger Fettsäuren etwa 6—7-mal so groß sind, als die auf dem Filter zurückgehaltenen flüchtigen unlöslichen Säuren, besteht bei den Kokosfetten gerade das umgekehrte Verhältnis. Bei diesen machen die im Reichert-Meißl'schen Destillat gelöst enthaltenen Säuren etwa $^1/_3$ der überhaupt überdestillierten Fettsäuren aus. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß bei Butterfetten die Molekulargewichte der flüchtigen löslichen und unlöslichen Säuren erheblich auseinander liegen — 100 und etwa 180 — eine Tatsache, auf der die Möglichkeit einer annähernd quantitativen Trennung beider Säuregruppen begründet ist, bei den Kokosfetten dagegen die Verhältnisse ganz anders liegen. Bestimmt man nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack die mittleren Molekulargewichte der flüchtigen löslichen und der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren, so findet man für erstere ungefähr die Werte 130—140, für letztere 165

bis 169. Da die Molekulargewichte beider Säuregruppen ziemlich nahe bei einander liegen, ist anzunehmen, daß bei Kokosfetten die Menge wirklich leichtlöslicher Fettsäuren, wie sie bei den Butterfetten vorkommen, ziemlich gering ist, und daß es sich hauptsächlich um flüchtige Fettsäuren handelt, die eben in Wasser schwer löslich sind. Für diese Annahme sprechen verschiedene Tatsachen. Zunächst sind die bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahlen erhaltenen Werte nicht, wie bei Butterfetten, annähernd proportional der angewandten Menge Kokosfett. Juckenack und Pasternack haben bei der Analyse kokosfetthaltiger Schweinefette darauf hingewiesen, daß die Reichert-Meißl'schen Zahlen nicht dazu dienen können, den Gehalt solcher Mischungen an Kokosfett festzustellen, da die Reichert-Meißl'schen Zahlen derartiger Mischungen höhere sind, als man theoretisch mit Rücksicht auf die ziemlich konstante Reichert-Meißl'sche Zahl reiner Kokosfette hätte erwarten sollen. So findet man bei 50—60 % Kokosfett enthaltenden Schweinefetten Reichert-Meißl'sche Zahlen, die denen reiner Kokosfette sehr nahe kommen; selbst Mischungen, die nur 30 % Kokosfett enthalten, weisen noch Reichert-Meißl'sche Zahlen von ungefähr 5 auf. Je größer der Kokosfettgehalt in derartigen Mischungen wird, um so geringer gestaltet sich im Verhältnis die Zunahme der Reichert-Meißl'schen Zahl. Sehr deutlich zeigt sich dies, wenn man zur Analyse nicht 5, sondern 10 g reines Kokosfett benutzt. Die Reichert-Meißl'sche Zahl beträgt in solchen Fällen etwa 10—12, sie erfährt also eine Zunahme, die mit der mehr angewandten Kokosfettmenge nicht im Einklang steht, während bei Butterfetten, wie bereits erwähnt wurde, in solchen Fällen eine fast doppelte Reichert-Meißl'sche Zahl gefunden wird.

Über die Höhe des Molekulargewichtes der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren der Kokosfette liegen in der Literatur sehr auseinandergehende Angaben vor. Farnsteiner[1]) fand bei einem Kokosfett 2 % wasserlösliche Fettsäuren vom Molekulargewicht 158. Juckenack und Pasternack bestimmten es zu 130—145, während es nach A. Segin[2]) im Durchschnitt nur 113 betragen soll. Segin kommt deshalb zum Schluß, daß die wasserlöslichen Säuren hauptsächlich aus Kapronsäure bestehen. Ich fand bei Bestimmungen, die nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack ausgeführt wurden zwischen 130 und 140 schwankende Zahlen, falls die Seifen im Wassertrockenschrank bei 100° getrocknet wurden. Sobald aber das Trocknen der Seife im Glycerintrockenschrank erfolgte, der, ähnlich dem von A. Segin benutzten Toluolbade eine Temperatur von 105—109° zeigte, konnte selbst bei tagelangem Trocknen keine eigentliche Gewichtskonstanz beobachtet werden, sodaß am Schluß der zahlreichen Wägungen ein Seifengewicht erhalten wurde, dem ein Molekulargewicht von nur 110 entsprach. Im Wassertrockenschranke für die Weinanalyse war nach etwa 3—4 Stunden Gewichtskonstanz eingetreten und das Molekulargewicht der Fettsäuren betrug in diesem besonderen Falle 136,2.

Daß im ersteren Fall die beim Trocknen bei 105—109° entstandene Gewichtsverminderung der Seife nicht auf einen Wasserverlust, sondern auf die Verflüchtigung von Fettsäuren zurückzuführen war, ging daraus hervor, daß die Seifen nach ihrer Zersetzung mit Säuren bei der nachfolgenden Destillation viel zu niedrige Reichert-Meißl'sche Zahlen ergaben. Vermutlich erfolgt bereits beim Eindampfen der Seifenlösung, wenn auch in geringem Maße, eine hydrolytische Seifenspaltung, wenigstens

[1]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 1903, S. 778.
[2]) Archiv der Pharmazie 1904, 242, 441.

deutet die auffallend rosarote Färbung der stark eingedampften Seifenlösung darauf hin. Eine derartige Zersetzung entspricht auch der chemischen Auffassung von Alkalisalzen der Fettsäurereihe, die mit zunehmendem Molekulargewicht labiler werden. Bei den Salzen höher molekularer Säuren überwiegt der Paraffincharakter den der Karboxylgruppen bekanntlich derart, daß jene ohne hydrolytische Spaltung überhaupt nicht in Wasser gelöst werden können. Die Höhe der Temperatur, bei der die Seife getrocknet wird, scheint im obigen Fall von großer Bedeutung zu sein; hierüber soll später noch berichtet werden, vorläufig muß mit Juckenack und Pasternack die Ansicht geteilt werden, daß das Trocknen der Alkalisalze flüchtiger Fettsäuren höchstens bei Wassertrockenschrank-Temperatur erfolgen darf. Die Ansicht Segin's, daß die wasserlöslichen Säuren vorzugsweise aus Kapronsäure bestehen, dürfte nach diesen Erfahrungen kaum den Tatsachen entsprechen.

Die Hauptmenge der flüchtigen Fettsäuren von Kokosfetten bilden die wasserunlöslichen Säuren; verwendet man zur Abscheidung dieser Säuren 5 g Fett, so liefert die Polenske'sche Zahl einen Maßstab für die Menge der übergegangenen Fettsäuren. Als Molekulargewicht dieser Säuren wurden bei einigen Kokosfetten nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack die Werte 164,2—168,5 gefunden.

Bei dem üblichen Destillationsverfahren gehen die flüchtigen Fettsäuren natürlich ebensowenig quantitativ über als bei Butterfetten. Versucht man eine Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren durch eine wiederholte Destillation zu erreichen, so findet man, daß die Menge der wasserlöslichen im Verhältnis zu der der unlöslichen Fettsäuren rasch abnimmt; selbst nach 8-maliger Destillation fand Segin noch recht erhebliche Mengen unlöslicher flüchtiger Fettsäuren.

Um nun feststellen zu können, welcher Art die hierbei übergehenden Säuren sind, wurden 10 g Kokosfett verseift, die Seife in 90 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 ccm Schwefelsäure (25 : 1000) und Bimssteinpulver der Destillation unterworfen. Der Destillationsrückstand wurde wieder mit 110 ccm Wasser aufgefüllt und nochmals destilliert; in dieser Weise wurden sechs Destillationen ausgeführt und die jeweilige Polenske'sche Zahl sowie das Molekulargewicht der betreffenden unlöslichen Säuren bestimmt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen war folgendes:

No.	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Molekulargewicht der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren
1. Destillation	9,9	18,0	162,0
2. „	6,2	13,7	167,1
3. „	4,8	10,9	173,0
4. „	4,0	9,4	173,8
5. „	3,0	8,8	174,9
6. „	2,4	7,6	186,0

Man beobachtet also ein Wachsen des Molekulargewichtes der flüchtigen unlöslichen Säuren, das sich immer mehr dem der Laurinsäure = 200 nähert; bedingt ist diese Erscheinung durch die bekannte Tatsache, daß die Laurinsäure, welche den größten Teil des Kokosfettes ausmacht, mit Wasserdämpfen überdestilliert. Daher kommt es, daß die unlöslichen Säuren bereits bei der dritten Destillation fest sind. Da Laurinsäure in Wasser noch in geringem Maße löslich ist, wird auch keine neutrale Reaktion des Reichert-Meißl'schen Destillates erwartet werden können; ein

Grund zu der von Jean[1]) ausgesprochenen Annahme, daß die saure Reaktion des Reichert-Meißl'schen Destillates einer „Fettsäurespaltung" zuzuschreiben sei, ist zunächst nicht gegeben; viel näher liegt die Annahme, daß sie durch geringe Mengen gelöster Kaprin- oder Laurinsäure bedingt wird. — Die oben beschriebenen Versuche zeigen also, daß man auf diesem Wege eine Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren nicht ausführen kann, da die Menge der flüchtigen unlöslichen Säuren und deren Molekulargewicht zu hoch gefunden werden.

Um erstere genau festzustellen, kann man zwei Wege einschlagen: Entweder bestimmt man die Hehner'sche Zahl, oder man berechnet aus den Molekulargewichten der flüchtigen löslichen, unlöslichen und nichtflüchtigen Säuren unter Benutzung der Gesamtfettsäure-Verseifungszahl den Gehalt an flüchtigen Säuren nach der früheren Formel δ; die Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl geben für diesen Fall das Mischungsverhältnis zwischen flüchtigen löslichen und flüchtigen unlöslichen Säuren an. In dieser Weise wurde bei dem später als Beispiel angeführten Kokosfett „Cremin" der Gehalt an flüchtigen Säuren ermittelt. Über die Bestimmung der Hehner'schen Zahl, die mit verschiedenen Schwierigkeiten verknüpft ist, folgt an anderer Stelle Weiteres.

Das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren liegt nach den bisherigen Erfahrungen, denen sich auch die unserigen anschließen, innerhalb der von Juckenack und Pasternack angegebenen Grenzen. Bedeutende Schwankungen dieser Zahl wird man bei der ziemlich konstanten Zusammensetzung der nichtflüchtigen Säuren kaum erwarten dürfen. So ist erfahrungsgemäß die Jodzahl der Kokosfette nur geringen Schwankungen unterworfen, Stearin- und Palmitinsäure konnten bisher in jenen nicht nachgewiesen werden, sodaß, abgesehen von geringen Mengen Kaprinsäure, die nichtflüchtigen Fettsäuren lediglich aus Ölsäure, Laurin- und Myristinsäure bestehen dürften.

Im Anschluß hieran sei die Analyse eines Kokosfettes des Handels erwähnt; diese ergab:

Refraktion (Butterfett-Thermometer)	—8,5
Verseifungszahl (Mittel aus 3 Bestimmungen)	260,0
Reichert-Meißl'sche Zahl	8,6
Polenske'sche Zahl	15,6
Jodzahl	8,4
Säuregrade	0,2

	Verseifungszahl	Molekulargewicht
Flüchtige lösliche Fettsäuren	411,1	136,2
Flüchtige unlösliche Fettsäuren	331,8	168,8
Nichtflüchtige Fettsäuren	265,8	211,1

Der Verseifungszahl 260 entspricht bei Neutralfetten — Kokosfette des Handels können als solche angesehen werden — ein Säuregehalt von 94,1 %; die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren beträgt daher 276,2.

Das mittlere Molekulargewicht und die Menge der überdestillierten flüchtigen Säuren berechnen sich folgendermaßen:

a) Wasserlösliche Säuren: Der Reichert-Meißl'schen Zahl 8,6 entsprechen 17,2 × 0,1362 g, also 2,34 % Fettsäuren vom Molekulargewicht 136,2, bezogen auf 100 g Fett, oder 2,49 %, bezogen auf 100 g Fettsäuren;

[1]) Annales de Chimie analyt. appl. 1903, 8, 441.

b) Wasserunlösliche Säuren: In derselben Weise entspricht die Polenske'sche Zahl 31,2 × 0,1688 = 5,27 % Fettsäuren vom Molekulargewicht 168,8, bezogen auf 100 g Fett, oder 5,60 %, bezogen auf 100 g Fettsäuren.

Die überdestillierte Fettsäuremenge beträgt also 7,61 % des Fettes oder 8,10 % der Fettsäuren.

Es berechnet sich somit das Molekulargewicht der gesamten flüchtigen Fettsäuren (a + b) wie folgt:

$$\begin{array}{l} 2{,}5 \times 136{,}2 = 340{,}50 \\ 5{,}6 \times 168{,}8 = 945{,}28 \\ \hline 8{,}1 \times x = 1285{,}78. \end{array}$$

Das mittlere Molekulargewicht x beträgt also $\frac{1285{,}78}{8{,}1} = 157{,}17$ entsprechend einer Verseifungszahl $\frac{56100}{157{,}17} = 356{,}9$.

Aus den bekannten Molekulargewichten bezw. Verseifungszahlen der flüchtigen, der nichtflüchtigen und der Gesamtfettsäuren berechnet sich der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach den Gleichungen:

$$x + y = 100 \qquad \text{(I)}$$

$$356{,}9\,x + 265{,}8\,y = 100 \times 276{,}2, \qquad \text{(II)}$$

für x (Gehalt an flüchtigen Fettsäuren) ergibt sich 11,42 %,
„ y („ „ nichtflüchtigen „) folglich: 88,58 %.

Da das untersuchte Fett aber nur 94,1 % Fettsäuren enthält, setzen sich diese aus

$$\begin{array}{rl} 11{,}42 \times 0{,}941 = 10{,}75 & \text{g flüchtigen Fettsäuren} \\ \text{und } 88{,}58 \times 0{,}941 = 83{,}35 & \text{g nichtflüchtigen Fettsäuren} \\ \hline 100{,}00 \times 0{,}941 = 94{,}10 & \text{g zusammen.} \end{array}$$

Da sich diese Werte auf 100 g Kokosfett beziehen, enthält dieses somit:
83,35 % nichtflüchtige Fettsäuren (= Hehner'sche Zahl)
und 10,75 % flüchtige Fettsäuren.

Über die Höhe der Hehner'schen Zahl bei Kokosfetten liegt eine Angabe von Jean vor, nach dessen Untersuchungen sie 83,75 beträgt; wie bereits erwähnt, wird über diese Zahl noch später im Zusammenhang mit der Bestimmung der Molekulargewichte flüchtiger Fettsäuren berichtet werden.

Daß das untersuchte Kokosfett aus über 60 % Laurinsäure besteht, folgt aus dem Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren unter Berücksichtigung der Jodzahl. Im vorliegenden Fall entspricht die Jodzahl 8,4 einer Ölsäuremenge von 9,34 g, die in 94,1 g Fettsäuren enthalten sind, oder 100 Teile Fettsäuren enthalten 9,92 % Ölsäure. Die zur Verseifung von 100 g Gesamtfettsäuren erforderliche Kalimenge von 100 × 276,2 mg verteilt sich also in folgender Weise auf die einzelnen Säuregruppen:

$$\begin{array}{lrcl} \text{a) Flüchtige Fettsäuren:} & 11{,}42 \times 356{,}9 & = & 4075{,}80 \\ \text{b) Ölsäure:} & 9{,}92 \times 198{,}9 & = & 1973{,}10 \\ \text{c) Sonstige nichtflüchtige Fettsäuren:} & 78{,}66 \times x & = & 21571{,}10 \\ \hline & 100{,}00 \times 276{,}2 & = & 27620{,}00 \end{array}$$

Die Verseifungszahl x der ölsäurefreien, nichtflüchtigen Fettsäuren beträgt $\frac{21571{,}1}{78{,}66} = 274{,}2$, das zugehörige Molekulargewicht $\frac{56100}{274{,}2} = 204{,}6$, ein Wert, der dem Molekulargewicht der Laurinsäure = 200 ziemlich nahe kommt.

Da außer Ölsäure neben Laurinsäure in den nichtflüchtigen Fettsäuren nur Myristinsäure nachgewiesen ist, wird man das Molekulargewicht 204,6 als die Folge

einer Mischung von Laurin- und Myristinsäure zu betrachten haben. Die Berechnung dieses Gemisches ist durch folgende Gleichungen ermöglicht:

$$x + y = 100 \quad (I)$$

$$200\,x + 228\,y = 100 \times 204{,}5 \quad (II)$$

Hieraus berechnet sich:

x (Gehalt an Laurinsäure) 83,6 %,
y (Gehalt an Myristinsäure) 16,4 %.

Die 78,66 g ölsäurefreien nichtflüchtigen Fettsäuren enthalten demnach:

12,90 g Myristinsäure,
65,76 g Laurinsäure.

Es setzen sich hiermit die Gesamtfettsäuren des untersuchten Kokosfettes bezw. dieses selbst zusammen aus:

	In % der Gesamt-Fettsäure	In % des Fettes
a) Flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren . .	3,52 %	3,32 %
b) „ wasserunlöslichen „ . .	7,90 „	7,43 „
c) Ölsäure	9,92 „	9,34 „
d) Myristinsäure	12,90 „	12,14 „
e) Laurinsäure	65,76 „	61,87 „
f) Glycerin-Rest	—	5,90 „

Der Gehalt des Fettes an flüchtigen Fettsäuren beträgt 10,75 %. Bei der Analyse destillieren 2,34 % wasserlösliche und 5,27 % wasserunlösliche Säuren, im ganzen also 7,61 % über, entsprechend 71 % der gesamten flüchtigen Säuren; ungefähr 70 % der übergehenden Fettsäuren sind wasserunlösliche. Nicht berücksichtigt ist bei obiger Analyse der Phytosteringehalt; da dieser 0,1—0,2 % nicht übersteigt, kann er praktisch vernachlässigt werden.

Eingangs ist erwähnt worden, daß die Bestimmung der Polenske'schen Zahl zweckmäßig mit der der Verseifungszahl und der Reichert-Meißl'schen Zahl verbunden werden kann. Daß durch eine solche Kombination keine wesentlichen Abweichungen von den nach Polenske's Verfahren erzielten Analysenwerten verursacht werden, ist durch die vergleichenden Zahlen der Tabelle I und XI bestätigt worden. Hier erübrigt daher nur noch, die Erfahrungen bekannt zu geben, welche bei der Bestimmung der Polenske'schen Zahl bei den verschiedenen Speisefetten gemacht werden konnten.

Was zunächst die Polenske'schen Zahlen bei Fetten der Gruppe I anbelangt, so scheinen sie nach den bisherigen Erfahrungen des hiesigen Institutes innerhalb recht enger Grenzen zu liegen; sie wurden bei den Fetten dieser Gruppe zwischen 0,45 und 0,55 liegend gefunden, sodaß als Durchschnittswert die Zahl 0,5 gelten kann. Es sei hier auf die Tabellen IV und XII verwiesen.

Welche Bedeutung diese Konstanz der Polenske'schen Zahl bei Fetten der Gruppe I in bezug auf deren Mischungen mit Kokosfett hat, wird später erörtert werden.

Das Polenske'sche Verfahren zum Nachweise von Kokosfett in Butterfetten ist bereits von verschiedenen Seiten einer kritischen Nachprüfung unterzogen worden. A. Hesse[1]) macht darauf aufmerksam, daß bei der Analyse ein und desselben Butterfettes nur dann genügend übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden, wenn stets Bimsteinpulver und Kolben von der vorgeschriebenen Größe (300 ccm) zur

[1]) Milchwirtschaftliches Centralblatt 1905, 1, 13.

Verwendung gelangen; er fand bei der Bestimmung zahlreicher Polenske'schen Zahlen, daß diese entweder so hoch oder aber höher waren als sie nach Polenske's Tabelle sein sollten. Dasselbe Ergebnis hatten die Untersuchungen von M. Siegfeld[1]). Die Erfahrungen, welche im Laufe der Zeit im Laboratorium des hiesigen Untersuchungsamtes gewonnen wurden, decken sich mit den Angaben erwähnter Forscher. Im großen und ganzen steigt die Polenske'sche Zahl mit der Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl, für ein und dieselbe Reichert-Meißl'sche Zahl ist sie aber nicht konstant; wir fanden, wie aus nachstehender Tabelle XI hervorgeht, meist höhere Zahlen.

Tabelle XI.

Polenske'sche und Reichert-Meißl'sche Zahlen.

Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl		Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl		Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	
		ist	soll sein			ist	soll sein			ist	soll sein
I. Normale Zahlen[2]).				III. Höhere Zahlen.				227,4	24,2	2,15	1,77
229,6	30,8	3,4	—	228,5	26,3	2,2	1,93	229,1	26,3	2,1	1,93
224,4	22,9	1,6	1,59	231,0	26,4	2,15	1,94	226,3	24,9	1,9	1,79
221,8	22,3	1,53	1,53	229,0	24,8	2,3	1,78	228,4	24,6	1,9	1,77
229,6	25,0	1,75	1,80	228,5	24,6	2,2	1,75	228,0	23,5	2,0	1,65
231,8	29,0	2,45	2,50	220,6	20,0	1,6	1,30	231,5	27,4	2,35	2,10
225,0	22,0	1,55	1,50	230,0	26,1	2,15	1,9	227,4	23,8	2,10	1,70
234,6	28,5	2,4	2,35	227,4	24,0	1,85	1,7	222,9	23,1	1,80	1,61
224,0	25,1	1,85	1,81	227,4	25,0	2,0	1,8	223,7	23,9	1,85	1,70
223,4	21,5	1,55	1,45	228,7	27,7	2,3	2,15	231,1	27,1	2,40	2,05
226,2	25,8	1,9	1,88	225,7	25,5	2,05	1,85	232,4	27,3	2,15	2,03
221,2	22,1	1,5	1,52	226,8	25,0	2,2	1,80	229,6	25,6	2,2	1,86
222,3	22,8	1,57	1,58	221,0	22,9	1,9	1,60	224,0	24,0	1,55	1,70
225,6	26,5	1,9	1,95	225,6	25,6	2,0	1,86	225,7	24,9	2,10	1,80
220,6	23,6	1,56	1,66	224,6	22,0	1,8	1,50	222,4	21,3	1,70	1,43
233,0	28,0	2,25	2,35	227,4	24,7	2,3	1,90	225,2	25,0	2,00	1,80
224,2	23,8	1,75	1,68	226,2	28,2	1,95	1,82	228,7	26,3	2,30	1,93
				232,2	27,7	2,6	2,17	229,0	26,4	2,35	2,00
II. Niedrigere Zahlen.				228,5	23,9	2,2	1,70	227,9	24,7	2,20	1,77
227,5	26,0	1,7	1,9	225,3	25,3	2,0	1,83	228,5	24,5	2,15	1,75
229,1	28,6	2,1	2,4	229,6	27,9	2,4	2,20	223,1	23,3	2,00	1,63
227,0[3])	29,7	2,2	2,75	224,7	24,5	2,0	1,75	226,2	24,6	2,15	1,76
227,4	27,5	1,9	2,1	232,2	27,7	2,6	2,15	227,5	25,1	2,05	1,80
230,0	28,2	2,0	2,2	227,5	26,4	2,1	1,94	230,0	26,1	2,15	1,90
								226,2	25,0	1,95	1,80

Die gefundenen Polenske'schen Zahlen waren demnach bei den 69 untersuchten Fetten im Vergleich zu den von Polenske angegebenen Werten

	niedriger	normal	höher
Zahl der Proben	5	16	48
oder %	7	23	70

[1]) Milchwirtschaftliches Centralblatt 1905, 1, 155.

[2]) Differenzen bis ±0,1 zugelassen.

[3]) Butteröl.

Die Ergebnisse der verschiedenseitigen Nachprüfungen weisen darauf hin, daß die normalen Polenske'schen Zahlen der Polenske'schen Tabelle B oder die zugehörigen höchstzulässigen Werte erhöht werden müssen. A. Hesse schlägt vor, die letzteren Zahlen aus den normalen Polenske'schen Zahlen durch Hinzuzählen von 0,8 Einheiten festzustellen, sodaß die höchstzulässigen Polenske'schen Zahlen um 0,3 Einheiten höher liegen würden wie bisher. Eine Entscheidung über die Schwankungen, denen die Polenske'sche Zahl unterworfen ist, muß durch ein umfassendes Analysenmaterial festgestellt werden; heute schon bestimmte Abänderungsvorschläge machen zu wollen, dürfte wohl etwas verfrüht sein. Daß das neue Verfahren große Bedeutung für die Beurteilung von Speisefetten hat, steht wohl fest; hierüber soll noch im nachfolgenden Abschnitte „Mischungen von Speisefetten" gesprochen werden.

Die höchsten Werte für Polenske'sche Zahlen weisen die Kokosfette auf; bei einer beschränkten Zahl von Bestimmungen fand ich die Werte 15,1—15,8 [1]).

Mischungen von Speisefetten.

Im vorstehenden sind die Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren und die Ergebnisse des neuen Polenske'schen Verfahrens bei den drei wichtigsten Gruppen von Speisefetten näher besprochen worden. Im Anschluß hieran muß noch der Analyse von Mischungen dieser einzelnen Gruppen gedacht werden, wie sie hauptsächlich als verfälschte Speisefette dem Nahrungsmittelchemiker zur Untersuchung vorgelegt werden. In der Praxis hat man folgende Gruppen zu unterscheiden:

a) Fette der Gruppe I verfälscht mit Kokosfett
b) Fette der Gruppe II verfälcht mit Fetten der Gruppe I
c) Fette der Gruppe II verfälscht mit Kokosfett.

A. Fette der Gruppe I verfälscht mit Kokosfett:

In welcher Weise die bekannten analytischen Werte wie Verseifungszahl und Reichert-Meißl'sche Zahl bei Fetten der Gruppe I durch Kokosfettzusätze beeinflußt werden, ist bekannt. Neue Handhaben zur Beurteilung solcher Mischungen liefern die Werte des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Säuren und die Polenske'sche Zahl. Es ist bereits oben S. 213 darauf hingewiesen worden, daß die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren etwa 0,6 Einheiten niedriger gefunden, werden muß, als die aus der Fettverseifungszahl berechenbare Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren. Werden diese Fette aber mit Kokosfett verfälscht, so wird man bei größeren Zusätzen beobachten, daß die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren um einen höheren Betrag hinter der berechneten Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren zurückbleibt. Die Ursache dieser Tatsache wird in dem höheren Gehalt solcher Mischungen an flüchtigen Fettsäuren zu suchen sein. Daß diese Erscheinung durch die Analyse beobachtet werden kann, geht aus folgendem Analysenbefund hervor:

Gemischt wurden:

a) 20% Kokosfett	Fettverseifungszahl	260,0
	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren	265,8
b) 80% Schweinefett	Fettverseifungszahl	196,6
	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren	205,1

[1]) Vergl. Tabelle I S. 207.

Die Analyse der Mischung ergab:

I. Verseifungszahl der Mischung	a) berechnet	209,8
	b) analytisch gefunden	209,0
II. Verseifungszahl der nichtflüchtigen Säuren	a) berechnet aus den Komponenten [1]) . . .	216,1
	b) berechnet aus der Fettverseifungszahl . .	219,1
	c) analytisch gefunden	216,6

Dieselbe Erscheinung bewirken übrigens auch Butterfettzusätze zu Fetten der Gruppe I, sodaß die Bestimmung der Verseifungszahl nichtflüchtiger Fettsäuren allein die Frage, ob ein Zusatz von Kokosfett oder Butterfett stattgefunden hat, zunächst nicht entscheidet. In solchen Fällen tritt der Beurteilungswert von mehreren Analysenzahlen deutlich hervor; hier entscheidet häufig die Höhe der Verseifungszahl in Verbindung mit der Reichert-Meißl'schen und der Polenske'schen Zahl. Letztere Zahlen geben durch ihr Verhältnis bereits zu erkennen, ob Kokosfett vorhanden ist, oder nicht, sodaß man sich die Bestimmung des Molekulargewichtes bezw. der Verseifungszahl jener Fettsäuren ersparen kann, da letztere in bezug auf die berechenbare Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren eben nicht mehr aussagt, als die Bestimmung der Verseifungszahl des Fettes, der Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahl zusammen.

Bei der Besprechung der Polenske'schen Zahl bei Fetten der Gruppe I ist darauf hingewiesen worden, daß diese Zahlen sehr konstante sind, sodaß, wenn die Erhöhung dieses Grundwertes durch bestimmte Kokosfettzusätze bekannt ist, eine Methode geschaffen werden kann, den Gehalt eines Fettes der Gruppe I an Kokosfett durch Bestimmung der Polenske'schen Zahl festzustellen. In Übereinstimmung mit den von Polenske selbst bei kokosfetthaltigen Butterfetten beobachteten Zahlen konnte auch hier festgestellt werden, daß bei Mischungen mit bis zu 25 % Kokosfett, die Erhöhung der ursprünglichen Polenske'schen Zahl für jedes Prozent Kokosfettgehalt 0,09—0,1 beträgt. Bei größeren Zusätzen ist die Zunahme im Verhältnis stärker; so bewirkt nach den bisherigen Erfahrungen bei 30 % Kokosfettzusatz die Prozenteinheit eine Erhöhung der Polenske'schen Zahl um etwa 0,12, bei 50 % um etwa 0,15. Diese Erfahrungen sind einer ziemlich beschränkten Zahl von Analysen entnommen; sollte eine derartige regelmäßige Zunahme der Polenske'schen Zahl durch bestimmte Kokosfettzusätze in der Praxis bestätigt werden, so ließe sich ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kokosfettes in Fetten der Gruppe I schaffen: Man hätte nur nötig, von der gefundenen Polenske'schen Zahl den Grundwert 0,5 abzuziehen, und die Differenz durch 0,01, 0,012 bezw. 0,015 zu teilen; die so sich ergebende Zahl würde den Prozentgehalt des zugesetzten Kokosfettes ausdrücken.

Um einwandfrei nachzuweisen, daß bei geringprozentigen Mischungen eine zu hohe Polenske'sche Zahl tatsächlich von Kokosfett herrührt, ist es nötig, auch die Höhe der Reichert-Meißl'schen Zahl zu berücksichtigen; unter Umständen wird man noch eine Molekulargewichtsbestimmung der flüchtigen Säuren ausführen müssen.

Bezüglich der Höhe der Polenske'schen Zahlen solcher Mischungen sei auf die folgende Tabelle XII verwiesen:

[1]) Bei der Berechnung von Mischungen dieser Art muß berücksichtigt werden, daß die nichtflüchtigen Fettsäuren nicht in dem Verhältnis der Fette gemischt sind, sondern im Verhältnis ihrer Hehner'schen Zahlen.

Tabelle XII.

Bezeichnung des Fettes		Verseifungszahl	Nach Polenske's Vorschrift bestimmt		Kombiniertes Verfahren	
			Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl
Schweinefett		195,4	0,45	0,50	0,40	0,50
		195,4	0,45	0,45	0,45	0,50
		195,9	0,45	0,50	0,40	0,50
		196,0	—	—	0,45	0,50
		195,9	—	—	0,50	0,53
		196,0	—	—	0,44	0,55
		195,3	—	—	0,50	0,55
		196,0	—	—	0,45	0,45
		195,1	—	—	0,50	0,50
		196,0	—	—	0,40	0,50
Oleomargarin		198,0	0,40	0,50	0,40	0,50
Kokosfett		261,0	7,30	15,30	7,50	15,60
Schweinefett mit	10 % Kokosfett	202,9	2,20	1,30	2,40	1,35
	20 „ „	209,4	4,10	2,40	4,00	2,35
	30 „ „	215,6	4,90	4,30	5,00	4,20
Oleomargarin mit	5 % Kokosfett	200,4	1,95	0,85	1,75	0,90
	10 „ „	204,7	2,40	1,25	2,80	1,40
	15 „ „	208,0	3,80	1,90	4,00	1,95
	20 „ „	211,7	4,10	2,40	4,20	2,40
	25 „ „	213,8	4,40	2,95	4,10	2,90
	30 „ „	216,3	5,00	4,00	5,20	4,10

Zusätze von Butterfetten zu Fetten der Gruppe I bewirken auch eine Erhöhung der Polenske'schen Zahl; derartige Mischungen wird man an den verhältnismäßig hohen Reichert-Meißl'schen Zahlen erkennen (vergl. die 3 ersten Beispiele der Tabelle IX), während die Polenske'schen Zahlen in solchen Fällen nicht die Werte erreichen, wie kokosfetthaltige Mischungen mit denselben Reichert'-Meißl'schen Zahlen. In derartigen Fällen kann auch die Verseifungszahl des Fettes wertvoll sein, sodaß ein klares Bild der Zusammensetzung erst dann gegeben ist, wenn alle drei Zahlen bestimmt worden sind.

B. Butterfette verfälscht mit Fetten der Gruppe I.

In dem Abschnitte II „Butterfette" (S. 215—224) ist festgestellt worden, daß die sogen. Juckenack'schen Differenzen bei reinem Butterfett dasselbe aussagen, wie die Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren. Bei den erheblichen Schwankungen, denen letztere ebensosehr wie erstere unterliegen, wird man nur in ganz besonderen Fällen den Zusatz von Fetten der Gruppe I zu Butterfetten an der Differenz, bezw. dem Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren erkennen können; meist wird das nur bei groben Fälschungen der Fall sein, die sich dann aber auch durch den niedrigen Wert der Reichert-Meißl'schen Zahl verraten. Wie früher erwähnt worden ist, werden bei sehr vielen Butterfetten als Molekulargewichte der nichtflüchtigen Säuren Werte gefunden, die zwischen 259 und 261 liegen. Nachdem die Schwankungen bei reinen Butterfetten aber erheblich größere sind, ist ein Molekular-

gewicht, das innerhalb dieser Grenzen liegt natürlich ebensowenig ein Beweis für die Reinheit des Butterfettes, als ein höheres für den Zusatz von Fetten der Gruppe I beweisend wäre. Es sei hier auf die mit zwei Sternchen (**) gekennzeichneten Analysen der Tabelle IX hingewiesen, bei denen trotz des normalen Molekulargewichtes der Verdacht einer Fälschung eher gerechtfertigt wäre, als bei den mit einem Sternchen (*) versehenen, obgleich bei dieser das Molekulargewicht im Sinne von Juckenack und Pasternack verdachterweckend wäre. Daß manche Butterfette erhebliche Zusätze von Fetten der Gruppe I vertragen können, ohne daß das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren abnorm wird, geht aus den analytischen Werten der folgenden Mischung hervor:

80 Tle. des zweitletzten Butterfettes der Tabelle X wurden mit 20 Tln. Schweinefett mit der Verseifungszahl 198 vermischt. Die Untersuchungsergebnisse bei dem Gemische waren folgende:

		Gefunden	Berechnet
Verseifungszahl		223,1	222,8
Reichert-Meißl'sche Zahl		22,3	21,9
Polenske'sche Zahl		1,75	—
Der nichtflüchtigen Fettsäuren	Verseifungszahl	216,0	a) 216,3 [1] b) 215,8 [1]
	Molekulargewicht	259,7	260,1

In solchen Fällen gibt natürlich die Bestimmung der Polenske'schen Zahl auch keinen Aufschluß, denn bei Zusätzen von Fetten der Gruppe I zu Butterfetten fallen die Reichert-Meißl'schen Zahlen mit den Polenske'schen, und dann kommen bei den Polenske'schen Zahlen reiner Butterfette nach den bisherigen Erfahrungen solche Schwankungen vor, die ganz ausschließen, daß dieses Verfahren zum Nachweise derartiger Fälschungen verwendet werden kann.

Bezüglich des Nachweises von Fetten der Gruppe I in Butterfetten wird somit nach wie vor die Höhe der Reichert-Meißl'schen und Köttstorfer'schen Zahl unter Berücksichtigung der Herkunft des Fettes, der Fütterungsverhältnisse u. s. w., in erster Linie maßgebend bleiben.

C. Mischungen von Butterfett mit Kokosfett.

Zusätze von Kokosfett zu Butterfetten bewirken:

a) Erhöhung der Verseifungszahl,
b) Erniedrigung der Reichert-Meißl'schen Zahl,
beide Umstände bewirken die sogenannte „Differenz".
c) Erniedrigung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren, bezw. Erhöhung ihrer Verseifungszahl,
d) Erhöhung der Polenske'schen Zahl,
e) Erhöhung des Cholesterinacetat-Schmelzpunktes.

Juckenack und Pasternack bezeichnen als „Differenz" den Ausdruck: Reichert-Meißl'sche Zahl — (Verseifungszahl —200); erfahrungsgemäß beträgt der Wert dieser „Differenz" bei sehr vielen Butterfetten annähernd Null. Diese Erfahrungstatsache, welche den sich viel mit Butteruntersuchungen beschäftigenden Chemikern längst bekannt war, verdanken wir in erster Linie dem kombinierten Verfahren von Bremer, dessen regelmäßige Anwendung erst in umfassender Weise die beträchtliche Konstanz dieser Differenz im großen und ganzen darlegte. Wenn Butterfette

[1]) a ist berechnet aus den Komponenten und b aus der Differenz.

mit normaler „Differenz" mit Kokosfett versetzt werden, so müssen sich derartige Zusätze bereits an dem erheblichen negativen Wert der Differenz verraten. Es können indessen, wie schon Juckenack und Pasternack erwähnt haben, Fälle vorkommen, bei denen tatsächlich ein Kokosfettzusatz stattgefunden hat, ohne daß die Differenz einen besonders auffallenden Wert bekommt. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn das der Mischung zugrunde liegende Butterfett ursprünglich eine erhebliche positive „Differenz" aufwies, wie dies besonders bei holländischen Butterfetten vorzukommen scheint. In solchen Fällen wird nur die Polenske'sche Zahl und unter Umständen der Cholesterinacetat-Schmelzpunkt Aufschluß geben können, nicht aber die Verseifungszahl oder das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren, wenigstens nicht bei kleinen Kokosfettzusätzen. Versucht man nämlich aus den analytisch ermittelten Differenzen die Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren in der Weise zu berechnen, wie dies bei den Butterfetten angegeben wurde, so findet man bei Mischungen, die mindestens 10 % Kokosfett enthalten, daß die berechneten Verseifungszahlen entsprechend dem Kokosfettgehalt der Mischung höher ausfallen, als die analytisch ermittelten. Theoretisch muß das auch der Fall sein, weil solche Mischungen viel höhere Polenske'schen Zahlen aufweisen, als normale Butterfette mit derselben Reichert-Meißl'schen Zahl. In diesem Unterschied zwischen berechneten und gefundenen Verseifungszahlen drückt sich der durch die Polenske'sche Zahl ermittelbare hohe Gehalt an flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren aus. Dies geht deutlich aus den Analysen der nachfolgenden Tabelle XIII hervor:

Tabelle XIII.
Analysen kokosfetthaltiger Butterfette.
1. Selbst hergestellte Mischungen.

No.	Gehalt an Kokosfett	Verseifungszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl		Der nichtflüchtigen Säuren			Schmelzpunkt der Acetate (korrig.)
				ist	soll sein	Verseifungszahl	Molekulargewicht	Verseifungszahl, berechnet nach Tabelle VIII	
1	5 %	233,2	28,3	2,80	2,33	220,95	253,85	221,9	—
2	10 „	231,0	24,5	3,10	1,75	221,70	253,10	223,1	115,7°
3	10 „	234,0	27,5	3,85	2,10	222,30	252,00	223,7	115,9°
4	30 „	236,8	21,3	5,50	1,43	229,60	244,30	233,1	—
				2. Butterfette des Handels[1]).					
5	10 %	234,1	26,2	3,15	1,92	223,00	251,60	225,2	113,3°
6	10 „	231,8	24,2	2,70	1,72	—	—	224,3	—
7	15 „	230,1	23,1	3,30	1,61	221,80	252,90	223,4	114,2°
8	15 „	230,1	23,2	3,50	1,62	222,10	252,60	223,3	117,2°
9	20 „	233,6	23,5	3,85	1,65	224,85	249,40	227,2	—
10	25 „	235,2	24,4	4,40	1,74	226,00	248,10	228,2	—
11	30 „	240,2	23,3	5,10	1,63	230,80	243,10	235,3	121,2°
12	30 „	236,1	23,2	5,25	1,62	228,20	245,90	230,5	119,2°
13	30 „	236,8	21,3	5,50	1,43	—	—	233,1	—
14	30 „	235,8	22,3	5,15	1,60	228,90	245,10	231,0	116,8°

[1]) Bei diesen Butterfetten des Handels sind die Angaben des Gehaltes an Kokosfett natürlich nur annähernde.

Bei Mischungen von Butterfetten mit Fetten der Gruppe I entstehen derartige Differenzen nicht. Die Berechnungen der nachfolgenden Tabelle XIV sollen veranschaulichen, wie sich bereits theoretisch nachweisen läßt, daß bei Mischungen von Butterfetten mit Kokosfetten die gefundenen Verseifungszahlen der nichtflüchtigen Säuren niedriger liegen müssen als die berechneten, daß aber zwischen beiden Zahlen keine Unterschiede bestehen, wenn Mischungen von Butterfetten mit Fetten der Gruppe I vorliegen.

Tabelle XIV.

No.	Art des Fettes		Verseifungszahl des Fettes	Reichert-Meißl'sche Zahl	„Differenz"	Verseifungszahl der nichtflüchtigen Fettsäuren			Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren
						gefunden	a) aus den bekannten Verseifungszahlen der Komponenten berechnet	b) nach Tabelle VIII aus der absoluten Reichert-Meißl'schen Zahl berechnet	
1	Schweinefett		196,6	0,4	—	205,1	—	205,10 (nach Tab. V)	273,5
2	Butterfett		229,0	26,4	—2,6	218,7	—	218,90	256,5
3	Kokosfett		260,0	8,6	—	265,8	—	—	211,1
4	Butterfett (2)	10 %	225,8	23,8	—2,0	—	217,34	217,50	258,1
5	mit %	20 „	222,5	21,2	—1,3	—	216,00	216,10	259,7
6	Schweinefett (1)	30 „	219,3	18,6	—0,7	—	214,62	214,74	261,4
7	Butterfett (2)	10 %	232,1	24,2 [1]	—7,2	—	223,60	224,70	250,8
8	mit %	20 „	235,2	23,7 [1]	—12,5	—	228,30	229,90	245,6
9	Kokosfett (3)	30 „	238,3	20,2 [1]	—18,1	—	233,00	236,00	240,8

Da die Abweichungen der berechneten und tatsächlich ermittelten Verseifungszahlen bei kokosfetthaltigen Mischungen, wie Tabelle XIV zeigt, nur bei größeren Kokosfettzusätzen erhebliche werden, bleibt auch hier die Tatsache bestehen, daß die Verseifungszahl oder das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren annähernd dasselbe aussagen, wie die „Differenz". Der aus der Erniedrigung der Fettsäureverseifungszahl gegenüber dem berechneten Wert erkennbare Gehalt an flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren, wird viel müheloser durch die Polenske'sche Zahl erkannt, der zur Zeit bei Analysen derartiger Mischungen offenbar die größte Bedeutung zukommt.

Das Verfahren von Juckenack und Pasternack, durch das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren die Anwesenheit von Kokosfett nachzuweisen, hat außerdem den Nachteil, daß es in den Fällen versagt, wo durch Zusätze von Fettmischungen, die normale Molekulargewichte ihrer nichtflüchtigen Säuren aufweisen, eine Beeinflussung des Molekulargewichts jener Säuren der Butterfette nicht eintreten kann. Daß derartige Fettmischungen, die ein gewünschtes Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren besitzen, leicht herstellbar sind, beweist die Tatsache, daß bald nach dem Erscheinen der Arbeit von Juckenack und Pasternack im Handel eine Mischbutter [2]) erschien, hergestellt aus Kokosfett und Oleomargarin bezw. Kottonöl, die nicht nur das vorschriftsmäßige Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren, sondern

[1]) Gefundene Zahlen.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 237.

selbst noch eine Reichert-Meißl'sche Zahl von fast 5 aufwies, sodaß unter Umständen selbst Zusätze von 30% dieser Mischung nicht gefunden werden konnten.

Es folgt hieraus, daß ein normales Molekulargewicht der nichtflüchtigen Säuren ebensowenig für die Reinheit eines Butterfettes beweisend ist, wie eine normale „Differenz." Umgekehrt kann, wie die auf Seite 222 mit *** gekennzeichneten Analysen, besonders die dort angegebenen Polenske'schen Zahlen zeigen, allein aus einer bestehenden Minus-„Differenz", bezw. einem zu niedrigen Molekulargewicht jener Fettsäuren ein Kokosfettzusatz nicht angenommen worden.

An dieser Stelle sei auch eines Vorschlages von Farnsteiner[1]) gedacht, welcher zum Nachweis von Kokosfett in Butterfetten empfiehlt, diejenige Menge Ätzkali, ausgedrückt in Milligrammen, zu berechnen, welche zur Neutralisation der in 1 g Butterfett enthaltenen nichtflüchtigen bezw. schwerflüchtigen und schwerlöslichen, Fettsäuren erforderlich ist. Die Berechnung ist einfach; man zieht von der Fettverseifungszahl das Produkt von der Reichert-Meißl'schen Zahl und 1,12 ab.

Die sich hierbei ergebenden Zahlen liegen bei den meisten reinen Butterfetten zwischen 193 und 200, sie können aber unter Umständen auch auf 190 herabsinken oder aber auch den Wert 205 erreichen. Da sich die Berechnung auf die analytisch bestimmte Differenz stützt, kommt dem Ergebnisse derselbe Beurteilungswert zu, wie der „Differenz" als solcher.

Die Erkennung von Kokosfett in Butterfetten durch die Polenske'sche Methode hat zur Voraussetzung, daß einer bestimmten Reichert-Meißl'schen Zahl eine in nicht erheblichen Grenzen schwankende Polenske'sche Zahl zukommt. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Nachprüfungen reiner Butterfette haben, wie bereits erwähnt worden ist, nicht ganz befriedigende Ergebnisse gezeitigt. Die Tatsache, daß die Polenske'sche Zahl bei einer und derselben Reichert-Meißl'schen Zahl nicht unbeträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, hat selbstverständlich zur Folge, daß in bestimmten Fällen, nämlich dann, wenn die Polenske'sche Zahl eines Butterfettes einen sehr niedrigen Wert aufweist, unter Umständen nicht unbedeutende Mengen von Kokosfett übersehen werden können; so wäre es beispielsweise möglich, dem in der Tabelle XI unter II erwähnten Butteröl etwa 10% Kokosfett zuzumischen, ohne daß sich eine abnorm hohe Polenske'sche Zahl ergeben würde. Butterfette mit Polenske'schen Zahlen, die niedriger sind, als Polenske's Tabelle B angibt, gehören aber zu den Seltenheiten, sodaß man praktisch solche Fälschungen nur selten ausführen könnte. Beachtet muß ferner werden, daß, wenn die Polenske'schen Zahlen reiner Butterfette, wie es nach Tabelle XI der Fall zu sein scheint, sehr häufig höher liegen, wie die Tabelle von Polenske angibt, auch bei kokosfetthaltigen Mischungen entsprechend höhere Polenske'sche Werte gefunden werden müssen. Nach den bisherigen Erfahrungen dürften Kokosfettzusätze von mindestens 10% in den weitaus meisten Fällen durch die Polenske'sche Methode erkannt werden. Im übrigen bewirken nach den im hiesigen Untersuchungsamte gemachten Erfahrungen Kokosfettzusätze zu Butterfetten annähernd diejenigen Erhöhungen der Polenske'schen Zahlen, welche für Mischungen von Polenske angegeben worden sind. Diese Erhöhungen stehen im Einklang mit den bei Mischungen der Gruppe I mit Kokosfett beobachteten.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß Zusätze von Kokosfett zu Butterfetten durch die Bestimmung von Köttstorfer'scher, Reichert-Meißl'scher und Polenske'scher Zahl

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 61.

unter Berücksichtigung der bestehenden Differenz meist erkannt werden und daß daher die Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Säuren wegfallen kann, nachdem durch jene drei Zahlen die Höhe des letzteren völlig gegeben ist. Unter diesen Umständen dürfte es zu empfehlen sein, bei Butterfettuntersuchungen stets sämtliche drei Zahlen zu bestimmen; es werden dem Analytiker auf diese Weise Analysenbilder geschaffen, die über die Zusammensetzung von Butterfetten klare Vorstellungen ergeben müssen. Werden die bisherigen Schnellmethoden durch den kombinierten Analysengang ersetzt, so werden wahrscheinlich die manchmal recht merkwürdigen Analysenbefunde und deren entsprechend falsche Begutachtung, wie solche Fälle von Juckenack und Pasternack sowie von Siegfeld als Kuriositäten angeführt worden sind und denen leicht noch mehr Fälle angefügt werden könnten, mehr als bisher zu den Seltenheiten gehören.

Die sonst so vorzügliche Bömer'sche Phytosterinacetat-Probe führt leider bei kokosfetthaltigen Butterfetten nicht immer zum Ziel (vergl. Tabelle XIII).

Die Ursachen dieser Erscheinung liegen in dem geringen Gehalt des Kokosfettes an Phytosterin und dem hohen Gehalt des Butterfettes an Cholesterin. Mit Rücksicht auf diese Tatsache würde es sich vielleicht empfehlen, für Butterfette den höchstzulässigen Acetat-Schmelzpunkt niedriger als 117° (korr.) zu bemessen, zumal bei Benutzung der Vorschrift der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschaugesetz aus ziemlich konzentrierten Lösungen umkrystallisiert wird, sodaß eine Anreicherung an Phytosterin in diesem Fall nur in beschränktem Maße stattfinden dürfte.

In denjenigen Fällen, wo der Phytosterin-Nachweis versagt, wie beispielsweise bei zwei Fetten der Tabelle XIII, bei denen auf Grund der Differenz und der Polenske'schen Zahl der Verdacht besteht, daß sie kokosfetthaltig sind, wird man eine derartige Fälschung lediglich als sehr wahrscheinlich nicht aber als erwiesen ansehen dürfen, da das Fehlen von Phytosterin auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden kann. Es ist allerdings in letzter Zeit wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, daß es technisch möglich sein soll, Kokosfetten durch bestimmte Behandlung das Phytosterin ganz oder teilweise zu entziehen. Demgegenüber muß aber auch an die Ergebnisse erinnert werden, die bestimmte Fütterungsversuche zur Folge hatten. R. Sendtner[1]) hat bereits vor acht Jahren einen sehr typischen Fall veröffentlicht, bei dem die Fütterung von Maiskuchen das Milchfett derart in seiner chemischen Konstitution beeinflußte, daß die Analyse (Verseifungszahl, Reichert-Meißl'sche Zahl, Jodzahl und Refraktion) unbedingt auf eine Fälschung mit Fetten der Gruppen I, insbesondere mit Ölen, hinwies.

Desgleichen veröffentlichten G. Baumert und F. Falke[2]) in einer längeren Abhandlung die Ergebnisse von verschiedenen Fütterungsversuchen, worunter auch solche mit Kokosfett, aus denen unzweideutig hervorgeht, daß derartige Fütterungen das Butterfett der Milch in derselben Weise beeinflussen, wie Kokosfettzusätze die Butterfette. Es entstanden auch hier die bekannten Differenzen, während, wie A. Bömer[3]) feststellen konnte, Phytosterin in diesem Fette nicht nachweisbar war. Ob

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 339.

[2]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 665. Vergl. auch Milch-Ztg. 1891, 20, 911: Heinrich, Fütterung von Erdnuß-, Raps- und Kokoskuchen. Ferner H. H. Harrington und H. W. Wiley, Fütterung mit Baumwollsamenkuchen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1891, 30, 731.)

[3]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1023.

durch derartige Fütterungen auch der Wert der Polenske'schen Zahl eine entsprechende Erhöhung erfährt, bliebe noch experimentell festzustellen. Jedenfalls weisen derartige Tatsachen darauf hin, daß die Beurteilung von Butterfetten mit abnormen analytischen Daten die Berücksichtigung vieler Nebenmomente erheischt, sodaß eine Beanstandung auf Grund der heutigen analytischen Methoden nur dann einwandfrei möglich ist, wenn alle diese Nebenumstände genügend berücksichtigt sind. Aus diesen Gründen hat die schon vor 10 Jahren von Sendtner[1]) ausgesprochene Ansicht, man solle in zweifelhaften Fällen die Stallprobe vornehmen, große Berechtigung.

Zum Schluß seien noch kurz einige Bemerkungen gestattet über den

Nachweis von künstlichen Farbstoffen in Speisefetten.

H. Sprinkmeyer und H. Wagner[2]) machen darauf aufmerksam, daß nach der amtlichen Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten des Fleischbeschaugesetzes die Anwesenheit fremder Farbstoffe nach dem Ausschütteln des Fettes mit Alkohol an dessen Gelb- bezw. Rotfärbung erkannt werden soll, daß aber bei dieser Probe geringe Farbstoffzusätze den Alkohol nur sehr unbedeutend färben; die Verfasser haben deshalb ein neues Verfahren des Nachweises von Farbstoffen ausgearbeitet, nach dem künstliche Färbungen von Speisefetten daran erkennbar sind, daß diese im gleichen Volumen Petroläther gelöst und mit dem anderthalbfachen Volumen Eisessig geschüttelt, letzteren gelb oder rosa färben.

Gelegentlich der Untersuchung von Speisefetten, die mit sehr geringen Mengen Azofarbstoff schwach gefärbt waren, konnte beobachtet werden, daß der Farbstoff ebensowenig durch die Alkoholprobe wie durch das soeben beschriebene Petroläther-Eisessig-Verfahren nachweisbar war. Im hiesigen Laboratorium hat sich ein seit Jahren eingeführtes Verfahren, bei welchem dem fraglichen Fett der Azofarbstoff mit 1 %-iger alkoholischer Salzsäure entzogen wird, bestens bewährt. Die Ausführung dieses Azofarbstoff-Nachweises geschieht höchst einfach in folgender Weise:

5 ccm des geschmolzenen Fettes werden im Reagenzglas mit etwa 2 ccm alkoholischer Salzsäure — erhalten durch Mischung von 1 ccm konzentrierter Salzsäure mit 99 ccm 95 %-igem Alkohol — über freier Flamme soweit erwärmt, daß eine langsame Durchmischung von Fett und salzsäurehaltigem Alkohol erfolgt. Letzterer löst den Farbstoff mit mehr oder weniger stark rosaroter Farbe aus dem Fett heraus und sammelt sich an der Oberfläche der Fettschicht. Die Reaktion ist in dieser Form eine äußerst scharfe und gestattet noch den Nachweis von sehr kleinen Mengen Farbstoff, die in Fetten kaum noch merkliche Färbungen verursachen. So konnte in einer 0,0005 %-igen Lösung von Orange in flüssigem Paraffin der Farbstoff durch obige Reaktion noch erkannt werden, während das Paraffin durch die geringe Farbstoffmenge kaum schwach-gelblich gefärbt erschien.

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 341.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 598.

Untersuchungen „alkoholfreier Getränke" II.

Von

Dr. R. Otto und Dr. S. Kohn.

Mitteilung aus der chemischen Abteilung der Versuchsstation des Kgl. pomologischen Instituts zu Proskau (O.-Schl.).

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand von R. Otto u. B. Tolmacz wurde ein sachliches Urteil über mehrere alkoholfreie Fabrikate der Öffentlichkeit übergeben. Diese Mitteilung fand vielfache Beachtung, namentlich in der Geschäftswelt. Wir bekamen infolgedessen freiwillige Einsendungen entweder noch nicht von uns untersuchter alkoholfreier Getränke oder doch solcher, welche bereits in oben genannter Arbeit besprochen worden waren, die aber seither (die früher untersuchten Proben waren im Jahre 1903 angekauft), wie ihre Fabrikanten uns versicherten, nach verbesserten Verfahren hergestellt werden und in besserer Qualität in den Handel kommen sollen. Wir heben gleich hier hervor, daß sich das in den meisten Fällen auch als das Ergebnis unserer nachstehend ausgeführten Untersuchung herausgestellt hat. Doch sind die neuerdings eingesandten Produkte mit anderer Etikette und Deklarationszusätzen versehen worden, als sie bei den früher untersuchten, welchen diese entsprechen sollen, vorhanden waren.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen gibt die Tabelle S. 241 wieder:

Über die einzelnen Erzeugnisse haben wir des Näheren folgendes zu bemerken:

No. I. Frutil, „frei von Alkohol, von der Dresdener Manzanil-Gesellschaft, G. m. b. H." Nach den in der Tabelle angeführten Zahlen ist das Frutil in seiner jetzigen Beschaffenheit — es ist auch anders etikettiert als das Produkt der vorigen Untersuchung — welches nach Angabe des Fabrikanten „nach neueren Verfahren aus reiner Apfelkonserve" hergestellt ist, gegenüber der früher[2]) untersuchten, aus der Ernte von 1902 stammenden Probe nicht nur geschmacklich besser, sondern auch viel preiswürdiger geworden, da es um die Hälfte billiger in den Handel kommt.

No. II. Apfelblümchen, „alkokolfreier Apfelsaft, der Breslauer Manzanil-Gesellschaft" (in Proskau angekauft). Sicher ein Dörrobstprodukt, das reichlich mit Kohlensäure imprägniert ist. Der prikelnde Geschmack der letzteren vermag jedoch nicht den starken Dörrobstgeschmack zu verdecken.

No. III. Alkoholfreier Apfelsaft, „hergestellt aus edlem frischem Obst, absolute Naturreinheit garantiert, aus der Gubener Export-Apfelwein-Kelterei von Ferd. Poethko, Guben", ist ein sehr gutes Getränk. Sein Geschmack, sowie das natürliche Bukett und die gefundenen Analysenwerte sprechen dafür, daß dieser Apfelsaft aus gutem frischem Obst hergestellt ist.

No. IV. Donath's „alkoholfreier, haltbarer Natur-Apfelmost aus frischen Äpfeln ohne Zuckerzusatz, Donath's Obstkelterei, Laubegast-Dresden", schmeckt nach frischem Obst und entspricht in seinen Aschen-, Extrakt-, Zucker- und Säure-Gehalten der Zusammensetzung eines reinen Apfelmostes. Der in der vorigen Mitteilung[3]) an-

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 267—277.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 272 und 274, No. VII.

[3]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 271 und 272, No. III.

[Fortsetzung S. 242.]

No.	Bezeichnung und Bezugsquelle	Zeit der Untersuchung	Aussehen	Farbe	Geruch	Geschmack	Kohlensäure	Spez. Gewicht bei 15° C	g in 100 ccm Alkohol	Extrakt	Gesamtzucker	Invertzucker	Saccharose	Gesamtsäure (= Apfelsäure)	Asche
I	Frutil, frei von Alkohol, von der Dresdener Manzanil-Gesellschaft, G. m. b. H.	18. IV. 1905	klar	goldgelb	Riecht nicht unangenehm nach gedörrtem Obst	Prickelnd, angenehm; schwach nach Dörrobst	reichliche Menge	1,0372	0	9,806	8,099	6,500	1,519	0,5190[1]	0,2238
II	Apfelblümchen, alkoholfreier Apfelsaft der Breslauer Manzanil-Gesellschaft.	8. V. 1905	klar	hellgelb	nach Dörrobst	prickelnd, sehr stark nach Dörrobst	reichliche Menge	1,0355	0	10,424	7,264	6,767	0,472	0,4992	0,2720
III	Alkoholfreier Apfelsaft, hergestellt aus edlem, frischem Obst. Absolute Naturreinheit garantiert; aus der Gubener Export-Apfelweinkelterei von Ferd. Poethko-Guben.	8. V. 1905	klar	goldgelb	angenehm nach frischen Äpfeln	angenehm, nach frischen Äpfeln	0	1,0530	0	14,444	11,356	10,291	1,011	0,6539	0,3156
IV	Donath's alkoholfreier, haltbarer Natur-Apfelmost aus frischen Äpfeln ohne Zuckerzusatz. Donath's Obstkelterei, Laubegast-Dresden.	19. IV. 1905	klar	orangegelb	nach frischen Äpfeln	angenehm erfrischend; nicht zu süß, auch nicht zu sauer	0	1,0504	0,050	13,864	10,425	9,686	0,702	0,6030	0,3092
V	Donath's alkoholfreier, haltbarer Naturmost aus frischen Beeren. trinkfertig, mit wenig Zuckerzusatz. Heidelbeer. Donath's Obstkelterei, Laubegast-Dresden.	1. V. 1905	klar	dunkelrot	nach Heidelbeeren	nach Heidelbeeren	0	1,0467	0,050	13,220	10,291	9,684	0,576	0,7102	0,1796
VI	Donath's alkoholfreier, haltbarer Naturmost aus frischen Beeren, trinkfertig, mit wenig Zuckerzusatz. Johannisbeer. Donath's Obstkelterei, Laubegast-Dresden.	1. V. 1905	klar	hellrot	—	Fruchtgeschmack	0	1,0448	0,050	12,288	10,081	7,373	2,572	0,7102	0,1720
VII	Donath's alkoholfreier, haltbarer Natur-Weinmost aus frischen Trauben, ohne Zuckerzusatz. Donath's Obstkelterei, Laubegast-Dresden.	8. V. 1905	klar	hellrot	nach Traubensaft	angenehm erfrischend, nicht zu süß	0	1,0599	0,050	16,095	12,350	12,350	0	Weinsäure 0,7800	0,3004

[1]) Davon ein Teil „Citronensäure".

[Fortsetzung von S. 240.]
geführte „Naturmost aus Äpfeln" war ein von dem jetzt untersuchten verschiedenes Erzeugnis, welches auch unter anderer Etikette in den Handel kam.

No. V u. VI. Donath's „alkoholfreier, haltbarer Naturmost aus frischen Beeren, trinkfertig, mit wenig Zuckerzusatz, Heidelbeer (No. V) und Johannisbeer (No. VI), Donath's Obstkellerei, Laubegast-Dresden", ist, wie aus den angeführten Zahlen, namentlich den Säuregehalten (0,7102 g) hervorgeht, und wie der Fabrikant auch auf der Etikette deklariert „trinkfertig" gemacht, d. h. der für den Genuß zu hohe Säure- und zu niedrige Zuckergehalt dieser Fruchtsäfte ist durch Wasser- und Zuckerzusatz ausgeglichen. — Der in der vorigen Mitteilung[1]) abgehandelte „Naturmost aus Heidelbeeren" kommt nunmehr unter abgeänderter Etikette und in besserer Beschaffenheit auf den Markt.

No. VII. Donath's „alkoholfreier haltbarer Natur-Weinmost aus frischen Trauben ohne Zuckerzusatz, Donath's Obst-Kelterei, Laubegast-Dresden", ist ein gutes Getränk, dessen Zusammensetzung der Bezeichnung „aus frischen Trauben ohne Zuckerzusatz" entspricht.

Was den Alkohol-Gehalt der vorstehend besprochenen Getränke betrifft, so war in drei Fällen gar kein Alkohol nachweisbar, in den übrigen Fällen waren nur sehr geringe Mengen vorhanden, was gegenüber den in der vorigen Mitteilung abgehandelten Getränken als ein Fortschritt zu bezeichnen ist.

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 271 und 272, No. V.

Die Kurkuma-Reaktion auf Borsäure.

Von

A. Goske in Mülheim a. d. Ruhr.

Der Nachweis von Borsäure wird nach der Anlage d der Ausführungsbestimmungen D zum „Fleischbeschaugesetz" bekanntlich so ausgeführt, daß mit der schwach salzsauren Lösung der Borsäure ein Streifen Kurkumapapier befeuchtet und dieser auf einem Uhrglase bei 100° getrocknet wird.

Nach meinen Versuchen ist dieses Verfahren nicht einwandfrei, indem einmal geringe Mengen Borsäure sich durch Verflüchtigung bei 100° dem Nachweise entziehen können, dann auch weil die Rotfärbung des Kurkumafarbstoffes sehr empfindlich ist und bei einigem Liegen schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders schnell bei höherer Temperatur verschwindet. Der Nachweis kleiner und kleinster Borsäuremengen, mit denen man häufig zu rechnen hat, wird infolgedessen unmöglich.

Durch eine Abänderung in der Ausführung der Kurkumapapier-Reaktion ist es mir gelungen, Mengen von unter 0,001 % sogar bis 0,0001 % herab mit Sicherheit nachzuweisen. Ich benutze die bekannte Kapillaranalyse und verwende dabei Streifen von etwa 20 cm Länge und 2 cm Breite, die ich in die vorbereitete Borsäurelösung eintauchen lasse. Die Flüssigkeit steigt infolge der Kapillarkraft des Papieres in diesem eine bestimmte Strecke in die Höhe und am obersten Ende bildet sich bei Gegenwart geringster Borsäuremengen eine große bräunlichrote Zone, die nach leichtem Trocknen an der Luft mit Sodalösung sich blau färbt. Man läßt den Streifen mehrere Stunden

in die Flüssigkeit tauchen und beobachtet dann je nach dem Gehalt an Borsäure eine größere oder kleinere, tiefer oder höher beginnende Zone.

Zur Anstellung dieser Reaktion empfehle ich die Verwendung einer Lösung von 0,01 g Borsäure in 100 ccm Wasser. Von dieser stellt man zwei Verdünnungen her, die 0,001 % und 0,0001 % Borsäure enthalten. Zur Prüfung wird etwas von diesen Lösungen in Porzellanschälchen gegeben, und jede mit etwa 6 bis 7 Tropfen Salzsäure angesäuert und darauf werden die Streifen eingehängt. Die sich nach einigen Stunden bildende Färbung ist schön rot und gibt eine starke Blaufärbung mit Sodalösung. Streifen mit reinem angesäuertem Wasser ohne Borsäure hergestellt, zeigen nur eine ganz geringe gelbbraune Verfärbung, welche mit Sodalösung nicht reagiert.

Auf diesem Wege ist es gelungen, in fast allen mir zur Verfügung stehenden Kochsalzsorten als Verunreinigung geringe Borsäuremengen nachzuweisen, die sich schätzungsweise jedoch meistens unter 0,01 % hielten.

Meine Versuche bestätigen somit vollkommen die Befunde von A. Hebebrand[1]), der in mehreren Proben von Salinensalz 0,6—3 mg Borsäure in 100 g fand. Man wird daher bei der Prüfung von gesalzenen Nahrungsmitteln (Schinken, Speck, Margarine etc.) auf Borsäure berücksichtigen müssen, daß bei der oben geschilderten Art der Ausführung der Kurkuma-Reaktion erhaltene positive Reaktionen auf Borsäure auch von der Verwendung von borsäurehaltigem Kochsalz herrühren können.

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1046.

Zum qualitativen Nachweis der Borsäure.

Von

Dr. Otto Mezger.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart.

In der Chemikerzeitung[1]) veröffentlichte v. Spindler vor kurzem eine Abhandlung über die „Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zum Nachweis von Borsäure unter besonderer Berücksichtigung der Nahrungsmittelchemie". Ebenso wie v. Spindler haben auch wir beobachtet, daß die Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei dem Borsäure-Methylalkohol-Verfahren selbst bei Anwesenheit von verhältnismäßig größeren Mengen von Borsäure ausbleibt, wenn nach der Vorschrift der Anlage d zu den Ausführungsbestimmungen D zum Reichsgesetz betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau verfahren wird[2]). Hiernach soll die salzsauere Aschenlösung, welche zum Befeuchten des Kurkumapapieres diente, alkalisch gemacht, eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure schwach angesäuert und die Flüssigkeit in eine Woulff'sche Flasche gebracht, mit Methylalkohol versetzt, Wasserstoff durchgeleitet und letzterer angezündet werden; alsdann soll die Grünfärbung der Flamme ohne weiteres eintreten. Daß diese aber — selbst bei Anwesenheit von verhältnismäßig größeren Mengen Borsäure — in weitaus den meisten Fällen nicht oder we-

[1]) Chem.Ztg. 1905, 29, 566.

[2]) Vergl auch: Jahresbericht des chem. Laboratoriums der Stadt Stuttgart 1904.

nigstens nicht gleich eintritt, davon kann sich jeder durch einige Versuche selbst überzeugen.

Sehr gut jedoch gelingt der Nachweis, wenn man entweder die salzsauere Aschenlösung nach der Neutralisation mit Natriumkarbonat eindampft, oder aber, um die Bilduung von Chlormethyl auszuschließen, besser die ursprüngliche Asche selbst direkt mit Methylalkohol in ein kleines Erlenmeyer-Kölbchen spült, das letztere mit einem Rückflußkühler verbindet und durch den Kühler hindurch etwas konzentrierte Schwefelsäure zugibt. Das Ganze wird ungefähr 1/4 Stunde auf einem Wasserbad von etwa 70° erwärmt und nach dem Erkalten Wasserstoff durchgeleitet. Verfährt man in dieser Weise, so tritt, wie wir durch zahlreiche Versuche festgestellt haben, selbst bei Gegenwart von nur 1 mg Borsäure eine andauernd grün gefärbte Flamme auf, während ohne Erwärmung diese Erscheinung bei sehr geringen Mengen Borsäure fast immer ausbleibt. Die Angaben v. Spindler's, daß die Gegenwart von Wasser die Empfindlichkeit des Verfahrens stark herabdrückt, können wir bestätigen. Bei Anwesenheit von nur sehr geringen Mengen von Borsäure tritt die Reaktion bei Gegenwart von verhältnismäßig viel Wasser, auch wenn man am Rückflußkühler mit Schwefelsäure, wie oben beschrieben, erwärmt, überhaupt nicht ein. v. Spindler glaubt, daß man nicht gezwungen ist, die Bildung des Borsäuremethylesters in allen Fällen als sicher anzunehmen, die Tatsache aber, daß, wie wir beobachten konnten, bei Gegenwart von nur 1 mg Borsäure in der Kälte eine Grünfärbung nicht eintritt, wohl aber nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure am Rückflußkühler, spricht jedenfalls dafür, daß gerade der sehr flüchtige Borsäuremethylester sich erst bilden muß, um der Wasserstoffflamme die Grünfärbung zu verleihen, oder aber, besser gesagt, daß man, wo es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen von Borsäure handelt, jedenfalls gut daran tut, den Ester herzustellen, bevor man Wasserstoff durchleitet. Große Mengen von Borax und Borsäure (etwa eine Messerspitze voll), mit Methylalkohol versetzt, geben allerdings auch ohne Erwärmung direkt der Wasserstoffflamme eine Grünfärbung, offenbar weil eben in diesem Falle entweder ganz geringe Mengen des Borsäuremethylesters ohne weiteres sich zu bilden vermögen, oder von der vorhandenen beträchtlichen Menge der mit Methylalkohol überdestillierbaren Borsäure Spuren schon in der Kälte mitgerissen werden. Ob, wenn man, wie v. Spindler beschreibt, zur quantitativen titrimetrischen Bestimmung der Borsäure diese mit Methylalkohol übertreibt, hierbei gar keine Veresterung eintritt, ist ja auch nach den Versuchen von Farnsteiner[1]) nicht sicher. Was die Verwendung von Leuchtgas an Stelle von Wasserstoffgas, wie sie Rosenbladt vorgesehen hat, anbelangt, so ist zu bemerken, daß nach unseren Beobachtungen bei Anwesenheit von nur sehr geringen Mengen des Borsäuremethylesters die bläuliche Färbung der Leuchtgasflamme die Grünfärbung nicht zum Vorschein kommen läßt; deutlicher ist aber auch bei Anwesenheit von größeren Mengen des Borsäuremethylesters jedenfalls die Reaktion bei Verwendung der Wasserstoffflamme als bei der Leuchtgasflamme. Wenn bezüglich der Verwendung von Leuchtgas an Stelle von Wasserstoff als Vorteil die Verminderung der Explosionsgefahr angeführt wird, so halten wir den bereits erwähnten Nachteil dieser Methode für größer als deren Vorteile. v. Spindler schlägt vor, die Wurstmasse direkt mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu verreiben und das Ganze mit Methylalkohol versetzt auf ein Wasserbad von 70° zu bringen. Durch

[1]) Diese Zeitschrift 1902. 5, 1.

dieses Verfahren wird ohne Zweifel der Borsäuremethylester gebildet und im Augenblicke der Bildung mit dem Wasserstoffstrom hinweggeführt; ähnlich liegen die Verhältnisse jedenfalls auch, wenn Borsäure oder Borax mit Alkohol in einer Schale vermischt und nach Zusatz von Schwefelsäure der Alkohol angezündet wird, denn durch dieses Verfahren wird jedenfalls auch der Ester gebildet und gleich mit dem Alkohol verbrannt. Da aber nach unseren Erfahrungen und auch nach den Angaben v. Spindler's die Empfindlichkeit der Reaktion durch die Gegenwart von Wasser erheblich herabgedrückt wird, so halten wir es entschieden für empfehlenswert, besonders da, wo es sich um sehr kleine Mengen von Borsäure handeln kann, wie folgt vorzugehen:

15—20 g der Substanz werden mit Natriumkarbonatlösung durchfeuchtet, getrocknet und verascht. Ein kleiner Teil der Asche kann nun in bekannter Weise zum Nachweis der Borsäure mit Kurkumapapier verwendet werden; der größere Teil der Asche wird mit 15—20 ccm Methylalkohol in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht und das Ganze mit einem Rückflußkühler (nicht Steigrohr!) verbunden. Nachdem durch den Kühler von oben etwa 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben und mit Methylalkohol nachgespült wurde, wird das Ganze 1/4 Stunde auf einem Wasserbad von 70° erwärmt, nach dem Erkalten Wasserstoffgas durchgeleitet und das letztere alsdann entzündet.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.

Von

Adjunkt **Rich. Kržižan.**

Mitteilung aus der k. k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag (Deutsche Universität). — Vorstand: Prof. Dr. F. Hueppe.

I. Über gefälschtes Saccharin.

Im verflossenen und auch im laufenden Jahre wurden uns öfters von der Finanzbehörde konfiszierte Saccharintabletten vorgelegt und ein Gutachten über dieselben verlangt.

Bekanntlich gehört das Saccharin zu den in Österreich verbotenen künstlichen Süßstoffen, was aber nicht hindert, daß noch immer Saccharin in den verschiedensten Gegenständen gefunden wird. Zwar ist das Saccharin im Handel nicht so leicht zu erlangen, da der Verkehr mit diesem künstlichen Süßstoff durch gesetzliche Bestimmungen geregelt ist, allein durch den Schmuggel wird davon sicherlich noch viel verbreitet. Die uns zur Begutachtung vorgelegten Gegenstände hatten auch tatsächlich diese Herkunft.

I. Die ersten vier Fälle, die zu unserer Kenntnis gelangten, wurden von der Behörde als „Saccharinpräparat" bezeichnet. Dieses Präparat stellte weiße, runde Tabletten von etwa 11 mm im Durchmesser und 4 mm Höhe dar, also von einer Größe und Form, wie sie bei den großen Saccharintabletten No. 3 von der Saccharin-Fabrik, Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List & Co., angetroffen werden. Ein

Unterschied im äußeren Aussehen bestand nur darin, daß die Flächen hier plan waren, während die Orginaltabletten von Fahlberg, List & Co. schwach konvex sind.

Beim Verkosten schmeckten die fraglichen Tabletten süß und hafteten wie die echten an der Zunge. In Wasser blieben sie jedoch unverändert.

Die chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Kalk (CaO)	32,46 %	32,25 %	31,72 %	33,39 %
Schwefelsäure (SO_3) . .	45,05 „	44,88 „	45,23 „	46,23 „
Glühverlust	21,61 „	21,70 „	21,06 „	20,75 „

Außerdem konnten qualitativ noch nachgewiesen werden: Eisenoxyd, Tonerde, Magnesia, Natron, Kieselsäure, Kohlensäure und eine Spur Saccharin.

Diese „Saccharinpräparate“ bestanden somit lediglich aus Gips, und da nach sorgfältigem Abschaben der äußeren Schicht, im Innern der Pastille kein süßer Geschmack mehr wahrgenommen werden konnte, war das Saccharin nur oberflächlich aufgestreut, die Pastille also gewissermaßen nur „verzuckert“.

II. In einem fünften Falle lagen wieder solche Gipspastillen vor, die aber überhaupt keine Spur von Saccharin enthielten. Ihre Oberfläche war ganz grau. Diese Graufärbung rührte von eingetrockneten Schimmelpilzen her. Wie wir später erfuhren, sollen diese „Saccharinpräparate“ in recht primitiver Weise hergestellt worden sein. In Kartoffelscheiben wurden Löcher von entsprechender Größe gemacht und dann mit Gipsbrei angefüllt. Nach dem Erhärten wurden die so gewonnenen Pastillen herausgenommen und mit einem Messer äußerlich abgekratzt, worauf sie mit dem gepulverten Saccharin bestreut wurden.

Daß die zuerst erwähnten vier Proben der Saccharin-Gipstabletten keine Schimmelbildung zeigten, und die zuletzt genannten Gipstabletten, die also kein Saccharin enthielten, verschimmelt waren, mag wohl darin seine Erklärung finden, daß dem Saccharin bekanntlich schwache antiseptische Eigenschaften zukommen. Daß die Gipstabletten überhaupt schimmeln konnten, ist nicht sehr auffallend, da die Tabletten in Formen, die aus Kartoffeln bestanden, hergestellt worden waren und somit an den Gipstabletten ein für die Schimmelbildung günstiger Nährboden haften bleiben mußte.

III. Eine sechste Fälschung, die von einem Bezirksgerichte eingeschickt wurde und die als „Zuckerin“ bezeichnet war, zeigte im äußeren andere Eigenschaften als die schon besprochenen Tabletten. Die Größe und Form war wohl dieselbe, dagegen war die Farbe gelblich und die Oberfläche war nicht glatt, sondern hatte ein eigentümliches schaumiges Aussehen. Diese Tabletten hafteten ebenfalls auf der Zunge, der Geschmack war stark anhaltend süß. Im Wasser waren sie so gut wie unlöslich. Die chemische Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

Saccharin (als Benzoesäuresulfimid)	1,63 %	Phosphorsäure (P_2O_5)	1,39 %
Kalk (CaO)	32,53 „	Schwefelsäure (SO_3)	42,68 „
Magnesia (MgO)	0,30 „	Kieselsäure (SiO_2)	0,10 „
Natron (Na_2O)	0,44 „	Wasser (H_2O)	19,40 „
Kohlensäure (CO_2)	1,79 „	Im ganzen	100,26 %

Eisenoxyd, Tonerde und Manganoxydul waren nur in Spuren vorhanden und wurden daher quantitativ nicht bestimmt.

Versucht man die hier gefundenen Basen und Säuren auf Salze umzurechnen, so erhält man etwa folgende Zusammensetzung:

Saccharin (Benzoesäuresulfimid) .	1,63 %	Calciumkarbonat ($CaCO_3$)	1,79 %
Calciumsulfat ($CaSO_4 + 2\,aq$) . .	91,76 „	Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) . .	1,19 „
Calciumphosphat ($Ca_3[PO_4]_2$) . . .	3,03 „	Kieselsäure (SiO_2)	0,10 „
Magnesiumkarbonat ($MgCO_3$) . . .	0,63 „	Im ganzen	100,13 %

Auch hier bestand somit das „Zuckerin“ fast nur aus Gips. Ob die vorgefundene Phosphorsäure nicht aus etwa zugesetzter Knochenasche stammte, konnte nicht mit Sicherheit erwiesen werden. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, Fluor, das ein steter Begleiter der Knochenasche ist, nachzuweisen, schlug fehl. Erwägt man jedoch, daß auch Knochenaschen mit nur 0,05 % Fluor vorkommen und daß bei der Knappheit des Analysenmaterials (es standen nur 8 Pastillen zur Verfügung) unter 1 g Substanz verarbeitet werden mußte, so ist es denkbar, daß sich so geringe Mengen von Fluor dem Nachweise leicht entziehen konnten. Es wäre auch möglich, daß der verwendete Gips schon von Natur aus phosphorhaltig war.

Das hier untersuchte „Zuckerin“ enthielt im Vergleich zu den ersten vier Proben schon bedeutend größere Mengen (1,63 %) Saccharin. Auch war dasselbe nicht bloß über die Oberfläche gestreut, die Pastillen waren in Substanz versüßt. Daraus könnte auch das eigentümlich schaumige Aussehen dieser Pastillen erklärt werden. Beim Anmachen des Gipsbreies mit dem Saccharin, das Natriumbikarbonat enthielt, entwich Kohlensäure, die dann die Lockerung der Masse herbeiführte.

Die angeführten Fälle sind deshalb von besonderem Interesse, da sie zeigen, wie sparsam der Schmuggler mit dem für ihn so kostbaren Saccharin umgeht. Da dieser Stoff ungemein stark süßt, ist eine Erkennung des Betruges beim Einkauf, der jedenfalls rasch und heimlich vor sich geht, kaum zu befürchten. Eine Anzeige kann der betrogene Kaufmann auch nicht wagen, da er sich ja damit selbst der strafenden Behörde ausliefern würde. So kam es vor, daß ein solcher Käufer von Saccharin über 50 kg von diesen „Saccharintabletten“ erwarb, mit denen er zu Hause angelangt, nichts anfangen konnte. Tatsächlich sind die vorliegenden Fälle nur dadurch zur Kenntnis der Behörden gelangt, daß bei bekannten Schmugglern Haussuchungen stattfanden und bei der erfolgten Konfiskation von reinem Saccharin in der Originalpackung auch diese sonderbaren Erzeugnisse der „Hausindustrie“ mit beschlagnahmt wurden.

II. Über gesundheitsschädliche Kochgeschirre.

Seitens der Verwaltungskommission eines Landwehr-Infanterie-Regimentes wurden uns fünf Stück sogenannter Mannschafts-Kochgeschirre mit dem Ansuchen übermittelt, dieselben auf ihre Gesundheitsschädlichkeit zu prüfen.

Die eingelieferten Kochgeschirre waren Stichproben aus einer Partie von 600 Stück, die weil bereits schadhaft, einer Neu-Verzinnung unterworfen worden waren. Bei der Übernahme der frisch verzinnten Geschirre wurde die bleigraue Farbe bemängelt, weshalb auch die chemische Untersuchung verlangt wurde.

Die vorgelegten Kochgeschirre waren aus Eisenblech hergestellt; sie hatten die Form eines plattgedrückten Zylinders und bestanden aus zwei Teilen. Der untere Teil dient als Kochgefäß, der obere, bedeutend kleinere Teil, der darauf gestülpt wird, dient wohl auch zum Kochen, ist jedoch vorzüglich als Eßschale bestimmt.

Die Verzinnung schien nach der Farbe zu schließen viel Blei zu enthalten, auch färbte sie, auf Papier gerieben, stark ab.

Die sorgfältig mit einem Skalpell abgeschabte Verzinnung wurde noch mit Hilfe eines Magneten von den anhaftenden Eisenteilchen möglichst befreit, im Porzellantiegel mit einer Mischung von Schwefel und Soda (1 : 1) innig vermengt und vorsichtig erhitzt. Nach dem Abscheiden des Schwefelbleies wurde dieses erst in Nitrat, dann in Sulfat verwandelt und als solches gewogen. Es wurden gefunden in der Verzinnung:

Probe	I	II	III	IV	V
Blei (Pb)	18,60	19,41	20,79	21,84	20,57 %

Nun wurde jedes Kochgeschirr mit 200 ccm 4 %-iger Essigsäure genau 1/2 Stunde ausgekocht (wobei mit einem Uhrglas bedeckt wurde) und das in Lösung gegangene Blei bestimmt. Gelöst wurden:

Probe	I	II	III	IV	V
Blei (Pb) . .	0,0024	0,0027	0,0021	0,0025	0,0012 g

Die ersten vier Proben wurden mit dem Kochgefäß (also dem unteren Teil) angestellt, bei No. V dagegen mußte der obere Teil — der Deckel — für die Kochprobe herangezogen werden, da das eigentliche Kochgefäß undicht war.

Sieht man von Versuch V ab, so ergibt sich, daß die in Lösung gegangene Menge Blei ziemlich konstant ist.

Es wurden selbstredend alle fünf Proben der Kochgeschirre beanstandet und dem Lieferanten seitens der Militär-Verwaltung sämtliche 600 Kochgeschirre mit dem Bedeuten zur Verfügung gestellt, dieselben in tadelloser Weise zu verzinnen. Da nicht einzusehen ist, wie dies praktisch an einem Artikel, der sich durch Billigkeit auszeichnen muß, durchgeführt werden könnte und an ein Entfernen der beanstandeten Verzinnung auf mechanischem Wege (etwa durch Abschaben) aus dem angeführten Grunde nicht zu denken war, erschien es wünschenswert, zu erfahren, wie sich der Betreffende seiner Aufgabe entledigte. Es langten neuerdings zwei Stück der nun nochmals verzinnten Kochgeschirre ein, die äußerlich, was Glanz und Farbe betrifft, den Anforderungen zu entsprechen schienen. Auch das Reiben der Verzinnung auf Papier schien diese Annahme zu bestärken; die neue Verzinnung färbte so gut wie nicht ab. Die chemische Analyse zeigte jedoch, daß das eine Kochgeschirr 0,72 %, das andere 3,62 % Blei in der Verzinnung enthielt. Diese Verzinnung wurde natürlich abermals beanstandet, da bekanntlich Kochgeschirre mit bleihaltigem Zinn nicht verzinnt sein dürfen. Offenbar hatte also der betreffende Erzeuger der Verzinnung sich dadurch aus seiner Verlegenheit zu helfen gesucht, daß er die beanstandeten bleihaltigen Kochgeschirre einfach in ein reines Zinnbad tauchte, und diese Operation vielleicht öfters wiederholte. Dadurch konnte natürlich nur ein Herabdrücken, aber niemals eine Entfernung des Bleigehaltes erzielt werden.

Ohne Zweifel hat die Vorsicht der betreffenden Verwaltungskommission, die sich nicht durch den bloßen Augenschein irreführen ließ, ihre Mannschaft vor bedeutendem Schaden bewahrt.

III. Verfälschung von Maggi's Suppenwürze.

Es sollte die Frage beantwortet werden, ob zwei vorgelegte Proben von Maggi's Suppenwürze seitens des Kaufmanns nicht einen Zusatz von Wasser erhalten hätten. Da gleichzeitig eine noch uneröffnete Probe dieser Suppenwürze beigeschlossen war,

die laut Angabe von demselben Kaufmann stammte, konnte durch Vergleichung dieses Originals mit den fraglichen zwei Proben leicht ein Schluß auf etwaige Wässerung gezogen werden. Bemerkt muß noch werden, daß das äußere Aussehen der beiden fraglichen Suppenwürzen, was Farbe, Geruch und Geschmack betrifft, unverdächtig war, nur die Konsistenz schien im Vergleich zum Original bei den beiden fraglichen Proben etwas dünner zu sein. Die Analyse ergab folgende Werte:

	Probe I	Probe II	Original
Spezifisches Gewicht bei 15°	1,2267	1,2006	1,2546
Trockensubstanz	37,56 %	33,71 %	41,79 %
Wasser	62,44 „	66,29 „	58,21 „
Mineralstoffe	19,58 „	17,67 „	22,08 „
Organische Stoffe	17,98 „	16,04 „	19,71 „
Chlor	10,15 „	9,16 „	11,54 „
Chlornatrium	16,72 „	15,11 „	19,03 „

Die Bestimmung des Stickstoffes, der nur wenige Prozente ausmachte, wurde unterlassen, da ja doch nur eine Verminderung um Zehntelprozente nachzuweisen gewesen wäre.

Nimmt man die in der Originalprobe mit 41,79 % bestimmte Trockensubstanz als Grundlage an, so ergibt sich, daß bei Probe I auf 1 Liter der Originalwürze ein Wasserzusatz von 112,7 ccm und bei Probe II ein solcher von 239,7 ccm stattgefunden hatte.

IV. Über beschwerten Safran.

Im Verlaufe von 5 1/2 Jahren wurden mir 126 Safranproben zur chemischen Untersuchung vorgelegt. Davon erwiesen sich:

56,35 % als rein,
34,13 „ „ beschwert mit Baryumsulfat,
1,59 „ „ „ „ Baryumsulfat + Borax + Salpeter,
3,97 „ „ „ „ Borax + Salpeter,
0,79 „ „ „ „ Eisenoxyd[1]),
3,17 „ „ unabsichtlich beschwert.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die früher so oft vorgekommenen Beschwerungen von Safran mit Baryumsulfat im Aussterben begriffen zu sein scheinen. Seit dem Jahre 1901 kam mir wenigstens diese Fälschung nur ganz vereinzelt, seit dem Jahre 1903 überhaupt nur einmal unter die Hände. Offenbar hat sich diese Methode des Beschwerens überlebt. Versenden doch schon heute reelle Exporthäuser an ihre Kunden gedruckte Anleitungen zum Selbstprüfen von Safran, worin einfache Mittel zur Aufdeckung grober Fälschungen angegeben sind. Beispielsweise genügt bei einigermaßen erhöhtem Gehalt an Baryumsulfat ein bloßes Schütteln der fraglichen Safranprobe mit warmem Wasser, um dann unten in dem gläsernen Schüttelgefäß den schweren mineralischen Absatz zu erhalten.

Im Jahre 1903 untersuchte ich eine Safranprobe, die 32,14 % Asche enthielt. Das Veraschen der Probe gelang erst nach zweimaligem Auslaugen der verkohlten Substanz mit Wasser. Nach dem Eindampfen dieser Lösung wurde eine weiße Salz-

[1]) Betrifft ein sogenanntes „Safranpräparat“, eine Mischung aus gepulvertem Saflor mit Eisenocker.

masse erhalten, die stark alkalisch reagierte und mit Salzsäure Kohlensäure entwickelte. Spektroskopisch waren in dieser salzsauren Lösung neben geringen Mengen von Kalk vorwiegend Kalium und Natrium erkennbar. Außerdem zeigten sich im Grün Linien, die jedoch nicht mit dem Baryum-Spektrum übereinstimmten. Wie sich bald herausstellte, gehörten diese Linien der Borsäure[2]) an. Es war somit Borax als Beschwerungsmittel verwendet worden.

Die oben erwähnte starke Alkalität der Asche bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Kohlensäure, legte den Gedanken nahe, daß auch noch ein Alkalikarbonat vorhanden sei. Diese Ansicht mußte jedoch sofort fallen gelassen werden, als eine Probe Safran direkt mit Salzsäure behandelt wurde, wobei keine Kohlensäure-Entwickelung eintrat. Die Vermutung, daß das in der Asche vorhandene Karbonat somit bloß ein sekundäres Produkt war, entstanden bei der Veraschung des Safrans aus einem Nitrat, fand ihre Bestätigung. Die Safrannarben gaben mit verdünnter Schwefelsäure destilliert ein Destillat, in dem sich Salpetersäure mit allen üblichen Reagentien einwandfrei nachweisen ließ.

Dieser immerhin umständliche Nachweis der Salpetersäure mit Hilfe der Destillation mußte deshalb gewählt werden, da z. B. die Diphenylaminreaktion bei Safran vollständig versagt, weil bekanntlich auch der Safranfarbstoff mit konzentrierter Schwefelsäure eine starke Blaufärbung gibt, die jener beim Zusammentreffen von Diphenylaminschwefelsäure mit einem Nitrat täuschend ähnlich sieht. Ich habe mich trotzdem dieses empfindlichen Reagenses mit bestem Erfolge beim Nachweis von Nitraten in Safran bedient, man braucht nur einen kleinen Kunstgriff anzuwenden und in folgender Weise zu verfahren:

Eine Safrannarbe wird in eine weiße Porzellanschale gebracht, einige Tropfen Wasser zugefügt und durch Drücken mit einem Glasstab die Narbe gut durchfeuchtet. Man setzt nun mehrere Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und rührt um. Sobald die Blaufärbung, herrührend von der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Safranfarbstoff, verschwunden ist, zieht man mit Hilfe des Glasstabes die Safrannarbe aus der Flüssigkeit heraus. Streut man jetzt einige Körnchen von Diphenylamin auf die Flüssigkeit und rührt um, so tritt bei Gegenwart eines Nitrates die bekannte Blaufärbung sofort ein. Bei reinem Safran bleibt die Nitratreaktion aus.

Ist der Salpetergehalt groß, dann können schon beim Zusetzen der konzentrierten Schwefelsäure zum Safran nitrose Dämpfe auftreten, die sich durch die Farbe und den Geruch verraten, bei einem geringen Gehalt an Nitraten lassen sich jedoch diese nitrosen Dämpfe kaum erkennen, der Geruch versagt z. B. völlig, da der Safran an und für sich schon stark riecht.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, scheint die Beschwerung des Safrans mit Baryumsulfat aus den angeführten Gründen von den Fälschern verlassen zu werden. Es fragt sich nur noch, warum gerade ein Gemisch aus Borax und Salpeter so beliebt ist. Warum nicht Borax allein? Ich bin folgender Meinung: Bekanntlich verbrennt oder verglimmt — je nach dem Wassergehalt — eine in die Flamme gehaltene Safrannarbe. Diese Tatsache ist dem Safrankäufer bekannt. Mit Borax allein den Safran zu tränken, erscheint dem Fälscher nicht rätlich. Der Safran würde dann überhaupt unverbrennbar werden, was sofort auffallen müßte. Ein Zusatz von Kaliumnitrat soll nun diese Unverbrennbarkeit zum Teil aufheben, was auch tatsächlich der

[2]) Auch die Reaktion mit Kurkumapapier ließ Borsäure erkennen.

Fall ist. In zwei so präparierten Safranmustern, die ich in diesem Jahre näher untersuchte, fand ich:

Borax ($Na_2B_4O_7$)	9,09—10,56 %
Kalisalpeter (KNO_3)	4,27— 4,94 „

Es scheint auch, daß das Verhältnis zwischen Borax und Salpeter eine Rolle spielt. Jedenfalls darf nicht zu viel Salpeter genommen werden, weil der Safran sonst beim Anbrennen lebhaft verpuffen würde, wie ich mich durch Versuche selbst überzeugte.

Zum Schluß möchte ich noch einer anscheinend unbeabsichtigten Beschwerung von Safran gedenken.

Drei gleichzeitig eingelieferte Proben von gepulvertem Gatinais-Safran, die von einer der ersten Firmen zur Prüfung vorgelegt wurden und als unbedingt echt deklariert waren, lieferten bei der Analyse folgende Ergebnisse:

	I	II	III
Asche	7,90 %	10,50 %	9,13 %
Sand	2,48 „	5,22 „	4,36 „
Kieselsäure (SiO_2) . . .	1,91 „	3,94 „	3,11 „
Tonerde (Al_2O_3)	0,45 „	0,95 „	0,99 „

Auf unsere Anfrage, wie etwa die Pulverisierung dieses Safrans vorgenommen wird, erfuhren wir, daß in dem betreffenden Etablissement eiserne Reibschalen und Pistille nicht verwendet werden, „der Safran würde einen schlechten Geschmack bekommen“. Verwendet werden nur Porzellanschalen und -pistille. Damit war natürlich der hohe Gehalt an Kieselsäure und Tonerde erklärt. Eine vierte Probe, die auch auf diese Weise verunreinigt war, ergab bei der Untersuchung 7,49 % Asche, 2,66 % Sand und ebenfalls verhältnismäßig viel Tonerde.

Referate.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Hermann Loeschcke: Über die Berechtigung der Annahme, daß das Glykogen in den Organen chemisch gebunden sei. (Pflüger's Arch. 1904, **102**, 592—631.) — In den letzten Jahren sind Tatsachen veröffentlicht worden, die die Annahme zu begründen scheinen, daß das Glykogen in den Organen wenigstens teilweise in chemischer Bindung enthalten sei. Wenn nun ein gebundenes Glykogen im Sinne Nerking's (Pflüger's Arch. **81**, 637) vorhanden ist, so muß es sich nach Ausfällen des freien Glykogens durch Alkohol noch in der alkalisch-alkoholischen Eiweißlösung befinden und mit dieser beim Abfiltrieren des Glykogenniederschlags durchs Filter gehen. Dann muß es sich aber auch aus dem Filtrat wieder gewinnen lassen. Es wurden daher Kalbslebern nach Nerking durch längeres Kochen mit 1 %-iger Kalilauge gelöst. Das Ausfällen des freien Glykogens geschah teils nach Nerking durch Erhöhung der Alkaleszens der Lösungen auf 5 % Kalilauge und Zusatz von 10 g Jodkalium und 500 ccm 96 %-igem Alkohol auf je 100 ccm der Lösung, teils nach Pflüger durch Fällen mit 1 Vol. 96 %-igem Alkohol auf 1 Vol. Organlösung, die 15 % Kalilauge enthielt. Das von dem Glykogenniederschlage erhaltene Filtrat wurde durch Erhitzen von Alkohol befreit, dann teils durch längeres Kochen dieser Lösung, teils durch 2—3-stündiges Kochen in ver-

dünnter Kalilauge versucht, das hypothetische „gebundene" Glykogen abzuspalten. Nach dem Kochen wurde mit einem oder mehr Volumen 96%-igen Alkohols ausgefällt. Meist trat eine schwache Trübung ein, die sich teils als feiner Staub, teils als kleine Flöckchen langsam senkte. Auf dem Boden und an den Wänden des Glases setzte sich der Körper als klebrige Masse fest. Er wurde abfiltriert und in Wasser gelöst. Die wässerige Lösung gab in einer der 12 untersuchten Proben eine sehr schwache und unsichere Jodreaktion. Verf. gelangt deshalb zu folgenden Ergebnissen: 1. Aus einer durch Kochen mit verdünnter Kalilauge dargestellten Leberlösung läßt sich nach vollständigem Ausfällen des darin enthaltenen freien Glykogens durch längeres Kochen kein weiteres Glykogen abspalten. 2. Bei längerem Kochen mit verdünnter Kalilauge wird ein Teil des Glykogens löslicher in Alkohol. Die dadurch beim Fällen mit Jodkalium und 1/2 Vol. Alkohol eintretenden Verluste betragen bei 130-stündiger Kochdauer bis zu 6% des mit 1 Vol. 96%-igen Alkohols fällbaren Glykogens. 3. Längeres Kochen eines glykogenhaltigen Organes mit verdünnter Kalilauge bedingt nach einmal eingetretener Lösung immer einen Verlust, nie einen Zuwachs an Glykogen. Die Ergebnisse J. Nerking's sind darin begründet, daß er entweder a) stets zur Vergleichung verschiedene Fraktionen des Filtrats derselben Organlösung benutzte, und daß diese Fraktionen immer verschiedenen Glykogengehalt haben und daß er zum längeren Kochen die an Glykogen reichere wählte, oder daß er b) zwei Portionen desselben Leberbreies verschieden lange in verdünnter Lauge kochte, also verschieden getrübte Filtrate erhielt, welche immer einen verschiedenen Glykogengehalt aufweisen. Da mit verdünnter Kalilauge länger gekochte Leberlösungen ärmer an Glykogen werden, aber bei der Filtration weniger Glykogen verlieren, so sind zwei entgegengesetzt wirkende Momente vorhanden, die Nerking's schwankende Ergebnisse bedingt haben. 4. Sowohl von der Natur in der Leber befindliches als auch künstlich in geronnenes Eiweiß eingeschlossenes Organglykogen läßt sich durch kochendes Wasser sehr schwer, aber bei genügend lange (21 Tage und Nächte) fortgesetztem Kochen und energischer mechanischer Zerkleinerung doch vollständig ausziehen. 5. Es besteht augenblicklich keine Tatsache mehr, die für die Annahme chemisch gebundenen Glykogens spricht. *Max Müller.*

E. Pflüger: Abgekürzte quantitative Analyse des Glykogens. (Pflüger's Arch. 1904, **103**, 169—170.) — Da bei der bisher gebräuchlich gewesenen quantitativen Glykogenanalyse nach Brücke-Külz immer 3—4 Tage bis zu einer Woche oder noch mehr nötig waren, um den Prozentgehalt festzustellen, so hat Verf. verschiedene Versuche angestellt, um schneller zum Ziele zu gelangen und empfiehlt deshalb folgenden Gang der Analyse, welcher innerhalb einiger Stunden, höchstens eines Tages zum Ziele führt. 1. 100 g frischer Organbrei werden in 100 ccm siedender Lauge von 60% Kalihydrat eingetragen und zwei Stunden erhitzt. 2. Nach Abkühlung in ein Becherglas gegossen, 200 ccm sterilisiertes Wasser zugefügt, gemischt, mit 400 ccm Alkohol von 96% Tr. gefällt, ohne daß also vorher irgendwie filtriert worden ist. 3. Nach Absitzen des Niederschlages Filtration durch ein schwedisches Filter von 15 cm Durchmesser. Waschung ein Mal mit einer Mischung von einem Vol. Lauge von 15% Kalihydrat + 2 Vol. Alkohol von 90% Tr., dann mit Alkohol von 66% Tr. 4. Lösung des Niederschlages mit siedendem Wasser, Auskochen des Filters mit dem unlöslichen Rückstand. 5. Neutralisation der Lösung. Nur bei bedeutender Abscheidung von Eiweiß nochmalige Filtration und Auskochen des unlöslichen Rückstandes. Diese zweite Filtration kann meist vernachlässigt werden. 6. Zusatz von Salzsäure, um den Gehalt auf 2,2% zu bringen; Inversion in drei Stunden. 7. Nach Abkühlung, Neutralisation, Filtration und Bestimmung des Zuckers im Halbschattenapparat. Der Zuckerwert multipliziert mit 0,927 gibt den entsprechenden Glykogenwert. *Max Müller.*

H. Lichtenfelt: Über die chemische Zusammensetzung einiger Fischarten, warum und wie sie periodisch wechselt. (Pflüger's Arch. 1904, **103**, 353—402.) — Nach einem eingehenden Überblick über die in der Literatur vorhandenen Analysen von Fischen geht Verf. zur Besprechung seiner eigenen Versuche über. Von Miescher (Archiv f. Anat. u. Phys. anatom. Abt. 1881, 193) ist festgestellt worden, daß die zum Zwecke des Laichens den Rhein aufsuchenden Lachse so gut wie keine Nahrung aufnehmen. Den Aufenthalt im Rhein gibt Miescher zu 4—15 Monaten an. Die Stoffquelle für die Ernährung wie für die Geschlechtsreifung ist der Seitenrumpfmuskel. In ihm nimmt das Eiweiß ab, und zwar bei weiblichen Tieren von 17,5 % ursprünglich auf 13,2 %, bei männlichen Tieren von 17,9 bis 19 % auf 13—14,3 %. In höherem Grade noch nimmt das Fett ab. Neben dem Einfluß des Hungerns oder unter diesem vollzieht sich also hier eine Stoffänderung, ein langandauernder Stoffverbrauch. Verf. hat nun untersucht, ob bei anderen Fischarten ähnliches zu beobachten ist. Er gelangt zu folgenden Ergebnissen: Die Zusammensetzung der Muskulatur der Fische ist einmal eine periodisch wechselnde. Die Zusammensetzung hängt auch ab von dem Alter des Individuums, von der Ernährung und von der Laichzeit. Der Hunger beeinflußt die Zusammensetzung so, daß der Muskel prozentual reicher an Wasser wird. Je reicher an Fett der Muskel war, desto mehr verliert er daran im Vergleich zu dem Muskel von vornherein fettärmerer Fische. Nicht nur beim Rheinlachs, sondern auch bei anderen Fischen drückt sich der Hunger in einer Verminderung der Eiweißsubstanz aus. Die unlöslichen Eiweißsubstanzen vermindern sich, die löslichen können vermehrt sein, aber sie können sich ebenfalls vermindern. Die Ungleichheit dieser Eiweiße in physikalischer Beziehung legt jedoch die Vermutung nahe, daß auch ihr physiologischer Wert ein verschiedener sei. Die Arbeitsleistung in Verbindung mit Hunger scheint besonders geeignet, die Vermehrung löslicher Eiweiße im Muskel der Fische zu fördern. *Max Müller.*

H. Schlegel: Wurstfärbung. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 8—9.) — Eine Streichwurst erweckte wegen ihrer auffallend gelbroten Farbe den Verdacht, künstlich gefärbt zu sein; mikroskopisch waren darin zahlreiche Paprikafragmente zu erkennen. Weitere Erhebungen ergaben, daß von Kotanyi Janos Paprikamühle in Szegedin-Budapest unter der Bezeichnung „edelsüßer Rosen-Paprika“ ein Präparat als angeblich erlaubtes Wurstfärbungsmittel vertrieben wird. Dieser Paprika besitzt schöne rote Farbe und mäßig scharfen Geschmack; das alkoholische Extrakt wurde in der Trockensubstanz zu 29,8 % gefunden. Er wird wahrscheinlich dadurch gewonnen, daß aus den frischen Paprikafrüchten die besonders scharf schmeckenden Scheidewände entfernt werden. *C. Mai.*

Hermann Matthes und **Fritz Müller:** Nachweis von Schwefeldioxyd im Hackfleisch. (Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes Jena 1903—1904, 12—13.) — Von Wichtigkeit erscheint eine Prüfung der benutzten Reagentien, da z. B. in Jod geringe Mengen Schwefelsäure nachgewiesen wurden. Dagegen konnte niemals beobachtet werden, daß durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases Schwefelsäure beim Wegkochen des Jodes in die Flüssigkeit gelangt. Verdorbenes Hackfleisch vermag kein Schwefeldioxyd durch Schwefelwasserstoffentwickelung bei der Destillation vorzutäuschen, ebensowenig geschieht dies durch einen Zwiebelgehalt des Fleisches. Es erscheint daher ausgeschlossen, daß man bei Anwendung von Kaliumjodat neben dem Destillationsverfahren Täuschungen zu befürchten hat. *C. Mai.*

J. Heckmann und **A. Lauffs:** Fleischkonservierungsmittel. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Elberfeld 1904, 7.) — Ein angeblich nur aus Kochsalz und Salpeter bestehendes Konservesalz enthielt Borsäure. — Fleischkonservierungsmittel Borussia bestand aus Kochsalz 80, Natriumbenzoat 10, Weinstein 10 % *C. Mai.*

H. Lührig: Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, 11.) — Von den 4 untersuchten Mustern enthielten 2 Schwefeldioxyd und 2 Benzoesäure. — Wittenberger Hackfleisch-Schutz enthielt: Feuchtigkeit 1,03, Kochsalz 89,51, Benzoesäure 5,13, Natriumsulfat 3,25 %. *C. Mai.*

M. Wintgen: Über den Nachweis von Hefenextrakt in Fleischextrakt. (Arch. Pharm. 1904, **242**, 537—538.) — Verf. hat Versuche angestellt, wie weit in Mischungen von Fleisch- und Hefenextrakten letztere noch erkennbar waren. Frisch bereitete 10%-ige Lösungen der betr. Extrakte wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt. Je 20 ccm wurden darauf mit 2 ccm Schwefelsäure (1 + 4) angesäuert und mit gepulvertem Zinksulfat ausgesalzen. Nach 1—2-tägigem Stehen wurde abfiltriert, wobei nur die zuerst ablaufenden ccm des Filtrats auf das Filter wieder zurückgegossen wurden. Die Fleischextrakte lieferten hierbei klare, die Hefenextrakte dagegen trübe Filtrate. Bei langem Stehen tritt allmählich auch in den Filtraten der Hefenextrakte eine Klärung ein; ihre Prüfung muß daher bald erfolgen. Hervorzuheben ist noch, daß ein Zusatz von Schwefelsäure notwendig ist, weil sonst die Trübungen bedeutend schwächer sind oder sogar ganz ausbleiben. Durch die auftretenden Trübungen der Filtrate konnten noch in Extraktgemischen mit 20 % Ovos oder mit 30 % Siris bezw. Wuk diese Zusätze nachgewiesen werden. Milchextrakte, die in der gleichen Weise geprüft wurden, verhielten sich wie Fleischextrakt und lieferten klare Filtrate. *Max Müller.*

G. Fendler: Laktagol. (Apoth.-Ztg. 1904, **19**, 477—478.) — Die Firma „Vasogenfabrik Pearson & Co. Hamburg" bringt unter dem Namen „Laktagol" ein Präparat in den Handel, das dem Edestin am nächsten stehen soll. Die Wirkung des Laktagols besteht nach Angabe der Firma in einer Vermehrung sowohl der absoluten Menge als auch des Fett- und Stickstoffgehaltes der Milch. Das Laktagol bildet ein gelblichweißes, staubfeines, leichtes, geruchloses Pulver von mehlartigem Geschmack. Es ist in Wasser, verdünnter Soda- und Kochsalzlösung, Alkohol, Äther fast unlöslich, in verdünnter Natronlauge dagegen fast völlig löslich. Schüttelt man in einem Reagensglas 0,5 g Laktagol mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge (15 %-ig) gut einige Minuten durch, so entsteht eine Gallerte, die sich mit Wasser zu einer trüben, gelblichen, stark schäumenden Flüssigkeit mischt. Auf Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fällt ein flockiger, gelblich weißer Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser durch Kochen mit Wasser in Lösung bringen läßt und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt wird. Laktagol soll nicht mehr als 15 % Wasser enthalten und beim Verbrennen nicht beträchtlich mehr als 0,5 % Asche hinterlassen. Der Stickstoffgehalt des Trockenrückstandes betrage nicht beträchtlich mehr als 17 %. Nach der angestellten Untersuchung enthielt das Präparat: Wasser 11,60 %, Mineralbestandteile 0,40 % (auf Trockensubstanz berechnet 0,45 %), Gesamtphosphorsäure [P_2O_5] 0,13 % (0,15 %), Stickstoff 15,51 (17,55 %). *Max Müller.*

H. Trautmann: Der Bacillus der Düsseldorfer Fleischvergiftung und die verwandten Bakterien der Paratyphusgruppe. (Zeitschr. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1903, **45**, 139—170.)

W. Westphalen: Über künstliche Nährpräparate. (Prot. d. St. Petersb. Polyt. Ver. 1903, 264; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 117.)

Patente.

Max Elb in Dresden-Löbtau: Verfahren zum Entbittern von Hefenextrakt mittels Oxydationsmittel. D.R.P. 157626 vom 7. November 1903. (Patentbl. 1905, **26**, 189.) — Die dem Fleischextrakt ähnlichen Extrakte, welche aus Hefe, insbesondere aus Bierhefe, in großem Maßstabe hergestellt werden, sind fast ausnahmslos mit einem sehr stö-

renden bitteren Geschmack behaftet, der teils auf die Gegenwart gelösten Hopfenharzes in den Zellen der Hefe, teils auf die Gegenwart alkaloidartiger Bitterstoffe zurückzuführen ist. Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur Beseitigung dieser Bitterstoffe, welches darin besteht, daß man die Extrakte mit einer Sauerstoff abgebenden Substanz behandelt, wodurch eine Fällung der Bitterstoffe, wahrscheinlich infolge einer Verharzung, eintritt, und hierauf filtriert. Zur Entbitterung können alle Oxydationsmittel verwendet werden, soweit nicht ihre bei der Reaktion entstehenden festen Rückstände die Eignung als Extrakte für Nährzwecke beeinträchtigen. Als besonders brauchbar für den genannten Zweck hat sich das Wasserstoffsuperoxyd erwiesen. Da die Niederschläge oft schwer filtrierbar sind, so empfiehlt es sich, sie eventuell nach bekannten Klärmethoden, z. B. mittels Eiweißes, zu entfernen. *A. Oelker.*

Eier.

O. Stepanek: Über die aerobe und anaerobe Atmung der Eier. (Centralbl. Physiol. 1904, **18**, 188—205.) — Verf. versucht in dieser Arbeit die genauen quantitativen Verhältnisse bei der normalen Respiration der Hühnereier festzustellen, wobei er fand, daß auch die Eizelle ein Enzym enthält, das in einer Zuckerlösung eine alkoholische Gärung neben einer ziemlich bedeutenden Menge von Milchsäure hervorruft. Durch einige genaue Versuche bestimmte er dann die Menge der entwickelten Produkte. Es wurde zunächst in mehreren Versuchen die Trockensubstanz und das Gewicht der Eischale festgestellt, erstere betrug im Durchschnitt 33,7 % des Gesamtgewichtes eines Eies, letzteres 10—11 % des Eigewichtes. Die Menge des Eiweißes betrug annähernd 60 %, die des Eidotters 30 % des gesamten Eigewichtes. Bei allen angestellten Versuchen bedient sich Verf. derselben Anordnung der Apparate, wie sie Stoklasa bei seinen Arbeiten über die anaerobe Atmung in Anwendung gebracht hat (Z. 1904, **8**, 449.), jedoch wurden einige kleine Änderungen von dem Verf. hierbei vorgenommen. Die anzuwendenden Eier wurden vor dem Versuche während 15 Minuten in 0,25 %-ige Sublimatlösung gelegt, dann mit sterilisiertem Wasser abgespült und unter Benutzung der Flamme in den Zylinder gebracht. Zwischen die Eier wurde sterilisierte und getrocknete Watte gelegt. Die Temperatur wurde auf 38—40° gehalten. Verf. gelangt auf Grund seiner Arbeit zu folgendem Schlusse: Bei der anaeroben Atmung der Eier tritt die Glykolyse in der Glykoselösung auf, die durch in den Eiern enthaltene Enzyme hervorgerufen wird. Diese Glykolyse zeigt sich in der alkoholischen Gärung und in der Bildung der Milchsäure. Es konnte festgestellt werden, daß die Summe dieser drei Produkte, nämlich des Kohlendioxyds, des Alkohols und der Milchsäure, vollkommen dem Glykoseverluste gleichkommt, der nach dem Versuche eintritt. Atmen die Eier aerob in der Glykoselösung, so tritt gleichfalls Glykolyse ein, es entsteht Kohlendioxyd, und zwar in einer größeren Menge als bei dem anaerob angestellten Versuch, und Milchsäure; Alkohol wurde dagegen in diesem Falle nicht festgestellt. Die anaerobe Atmung kann man als intrazellulare Bewegung der Atome im lebenden Molekül, verbunden mit einer Umsetzung des Sauerstoffs, betrachten. *Max Müller.*

H. Schlegel: Verderbnis der Eier. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 9—10.) — Zur Entscheidung der Frage, ob Eier rasch dem Verderben unterworfen sind, wenn sie mit zerbrochenen Eiern in Berührung kommen, wurden Versuche angestellt, indem frische Eier mit dem Inhalte frischer und fauler Eier, teils mit teils ohne Zuhilfenahme von Stroh als Packmaterial übergossen und im Brutschrank 8 Tage auf 25° gehalten wurden. Es ergab sich, daß gute Eier sich innerhalb 8 Tagen nicht faulig zersetzen, selbst wenn sie mit einem vollkommen faulig zersetzten Eiinhalte beständig in Berührung sind; dagegen können sie einen fauligen Geruch annehmen. *C. Mai.*

H. Lührig: Chinesisches Enteneigelb. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, 20.) — Chinesisches Enteneigelb soll, auch im Ge-

misch mit Hühnereigelb, in großen Mengen aus Frankreich und Belgien nach Deutschland eingeführt und in der Teigwarenfabrikation verwendet werden. Eine Probe davon, die sich durch leuchtend gelbrote Farbe auszeichnete, enthielt in 100 g: Ätherextrakt 7,18, Gesamtphosphorsäure 1,285; davon I. in siedendem Alkohol löslich 0,906, a) direkt in Äther löslich 0,540, b) nach der Ätherextraktion in Alkohol löslich 0,366; II. in siedendem Alkohol unlöslich (Nukleide, unlösliche Phosphate, Glycerinphosphorsäure) 0,379 g. *C. Mai.*

Mehle und Backwaren.

Otto Bastecky: Untersuchungen über den Wert der Roggenkörner verschiedener Größe für den Mehl- und Backprozeß. (Ber. physiol. Labor. landw. Inst. Halle 1904, 7, 1—109.) — Verf. will nachweisen, daß die Roggenverfütterung unwirtschaftlich ist, und daß man auch auf die Ausnutzung der geringeren Roggensorten durch den Mahlprozeß bedacht sein muß. Er schließt dabei an an eine Arbeit von A. Müller über die Bestimmung des Wertes von großen und kleinen Roggenkörnern vermittels chemischer und physikalischer Methoden. Vier Gesichtspunkte haben den Verf. bei seiner Arbeit geleitet, nämlich 1. die physikalische und chemische Untersuchung des Kornes selbst, 2. Untersuchung der Mahlergiebigkeit und der Mahlprodukte; 3. Beurteilung der Backfähigkeit des Mehles durch Kleberanalyse und Backversuche im großen und kleinen, und 4. die physikalische und chemische Untersuchung des Brotes. Die Versuche wurden mit drei Roggensorten ausgeführt, die in je zwei verschiedenen Qualitäten vorlagen. Die physikalische Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung der Korngröße, des absoluten Korngewichtes, des Hektolitergewichtes, des spez. Gewichtes der Körner, sowie Berechnung der Körnerzahl in Gramm und Liter. Bei der chemischen Untersuchung der großen und kleinen Körner zeigte sich, daß der Wassergehalt der kleinen Körner etwa um 1 % geringer ist als derjenige der größeren Körner; sie besitzen dabei einen höheren Gehalt an Asche, aber einen niedrigeren an Kali, Phosphorsäure und Kieselsäure. In bezug auf den Fettgehalt ist eine Gesetzmäßigkeit nicht zu erkennen, doch kann man annehmen, daß infolge größeren Gehaltes an Reservestoffen die größeren Getreidekörner auch mehr Fett enthalten. Der Rohfasergehalt nimmt im allgemeinen mit der Größe der Getreidekörner ab. Der Gesamt-Stickstoffgehalt ist bei den kleinen Körnern höher; hinsichtlich des Gehaltes an Reineiweiß sind keine merklichen Verschiedenheiten vorhanden; dagegen enthalten die kleineren Körner mehr Nicht-Eiweiß z. B. Amidokörper und auch mehr phosphorhaltiges Eiweiß, Nukleine. Die Verdaulichkeit der Stickstoffverbindungen ist bei beiden gleich. Der Stärkegehalt der kleineren Körner ist zwar stets etwas geringer, doch ist die Menge der in Salzsäure löslichen Kohlenhydrate bei beiden gleich groß, während sogar der wasserlösliche Anteil bei den kleinen Körnern größer ist. Auch der Gehalt an Pentosanen ist durchschnittlich derselbe. Die Mehlbereitung wurde bei allen Qualitäten so vorgenommen, daß die Ausbeute an Mehl 60 % betrug. Das auf diese Weise gewonnene Mahlprodukt wurde auf seine Bestandteile chemisch untersucht, wobei sich herausstellte, daß der Gehalt an allen Kohlenhydraten mit Ausnahme der Glykose bei dem schlechteren Mehle etwas kleiner ist. Bei den stickstofffreien Extraktstoffen betrugen diese Differenzen nur 1,3 %, bei der Glykose 2,8 %, bei der Stärke 3,7 %, an wasserlöslichen Kohlenhydraten allerdings 38,7 %. Verf. hält aber daran fest, daß durch die gleiche Mahlausbeute der kleinen Roggenkörner ein zwar äußerlich etwas schlechter aussehendes, dem Inhalte nach aber reicheres und daher nahrhafteres Mehl erhalten wird, als aus den größeren Körnern. Die aus der schlechteren Qualität gewonnene Kleie hat wegen ihres höheren Gehaltes an verdaulichem Protein und an Fett einen höheren Wert, als die aus den großen Körnern erhaltene. Die Analyse der Eiweißsubstanzen der Getreidekörner ist geeignet, uns einen Anhalt für ihre Backfähigkeit zu liefern.

Neben einer Albumose, einem Globulin und Albumin finden sich im Mehle des Weizens wie des Roggens die Kleberproteide, vor allen Dingen das in 70%-igem Alkohol lösliche Gliadin, dessen Identität bei beiden Getreidesorten Osborne nachgewiesen hat. Dagegen ist das Glutenin des Weizenklebers nicht identisch mit dem zweiten Kleberproteid des Roggenmehles, was aus der Tatsache zu schließen ist, daß das Roggenmehl beim Auswaschen keinen Kleber bildet. Die Trennung der beiden für die Backfähigkeit wichtigen Proteinkörper hat Verf. nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, nämlich nach dem Verfahren von Fleurent-Reichert, bei welchem mit 70%-igem 2—3‰ Alkali enthaltendem Alkohol 48 Stunden geschüttelt wird. Beide Kleberproteide gehen dabei in Lösung und das Glutenin kann daraus durch Neutralisation mit Salzsäure wieder gefällt werden. Die zweite Methode beruht auf der Löslichkeit der Kleberproteide in verdünnten Säuren. Man löst in verdünnter Essigsäure und bestimmt das spez. Gewicht derselben vermittels des Aräometers. Oder man zieht den Kleber mit einer 1%-igen Milchsäurelösung aus, erwärmt auf 60°, läßt absitzen und bestimmt im aliquoten Teil des Filtrates den Stickstoffgehalt. Aus den Versuchen des Verf's., die durch zahlreiche Analysen belegt sind, geht hervor, daß der Kleber nur nach der ersten Methode aus dem Mehl vollständig gelöst wird, und daß der Kleber um so schlechter ausziehbar ist, je mehr Kleie die Substanz enthält. Der ungelöst gebliebene Teil der Kleberproteide besteht aus Glutenin. Nach der zweiten Methode kann auch aus dem Mehle nicht der gesamte Kleber extrahiert werden, trotzdem eine annähernde Übereinstimmung der Methoden statthat. — Der letzte Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, welchen Einfluß die bessere oder geringere Qualität, d. h. die größeren oder kleineren Körner, auf die Backfähigkeit ausübt. Es kommt dabei der prozentuale Gehalt an Kleber in Betracht, da die Größe der Wasseraufnahme mit der Menge desselben wächst, zweitens aber auch die Qualität, d. h. die Zähigkeit und Elastizität des Klebers, da hierdurch die Kohlensäureabsorption bedingt ist. Verf. hat die Backfähigkeit sowohl durch einen zünftigen Backversuch beim Bäcker, als auch durch exakte Versuche im kleinen geprüft. Der Backversuch im großen zeigte, daß das Mehl der größeren Körner 3,42% Wasser mehr zur Teigbereitung bedurfte, als das der kleinen Körner. Aus 100 kg Mehl wurden bei Qualität I 157,50 kg, bei Qualität II 152,50 kg Teig gewonnen, also eine Differenz bei den Mehlsorten um 5%. Bei der Ausbeute an Brot betrug die Differenz 5,64% zugunsten der besseren Sorte. Aus diesen Zahlen und auch aus den äußeren Eigenschaften des Teiges und Brotes ergab sich, daß das Mehl der kleineren Körner wohl backfähig ist, aber daß es nach der Wasseraufnahme und Brotausbeute nicht ganz dieselbe Backfähigkeit besitzt, wie das bessere Mehl. Der Backversuch im kleinen, der entsprechend dem zunftmäßigen Versuche ausgeführt wurde, ergab bei beiden Mehlen eine größere Ausbeute an Brot, als der Versuch im großen, was auf größere Wasseraufnahme zurückzuführen ist. Die Farbe der ersten Qualität war bedeutend heller als die der zweiten und der Geschmack der letzteren erinnerte an kleiehaltiges Brot. Die Backfähigkeit hängt nun aber eng zusammen mit dem Verhältnis von Gliadin zu Glutenin im Mehl. Ein größerer Gehalt an Gliadin bedingt einen besseren Zusammenhang des Teiges und ein größeres Volumen des Brotes; während ein verhältnismäßig größerer Gehalt an Glutenin das Brot fester und bröckliger und weniger aufnahmefähig für Wasser macht. Der Gliadingehalt in den kleineren Körnern ist ein verhältnismäßig geringer. Da nun das Glutenin sich hauptsächlich in den peripherischen Zellen des Kornes befindet, so könnte durch ein geringeres Ausmahlen der kleineren, oder ein stärkeres Ausmahlen der größeren Körner bei beiden Mehlsorten das gleiche Verhältnis von Gliadin zu Glutenin, d. h. die gleiche Backfähigkeit hergestellt werden. In gleicher Weise könnte auch der Nährwert, welcher der Backfähigkeit durchaus nicht parallel geht und bei den kleineren Körnern größer ist, für beide Mehlsorten gleich gemacht werden. Es handelt sich also darum, das Aus-

mahlen so zu regeln, daß bei höchstem Nährstoffgehalt die beste Backfähigkeit erreicht wird. Die physikalische Untersuchung der auf obige Weise hergestellten Brote auf spez. Gewicht und Porenvolumen ergab, daß das bessere Brot als feiner zu bezeichnen ist, wenngleich beide Brote nicht auf den Namen feine Roggenbrote Anspruch machen konnten. Die chemische Untersuchung der Brote, welche sich auf Wasser, verdauliches Protein, stickstofffreie Extraktstoffe, Fett und Rohfaser sowohl bei der Krume als bei der Rinde erstreckte, ergab für beide Brote einen fast gleichen Nährstoffgehalt und Nährwert. Verf. faßt seine durch zahlreiche Versuche und tabellarische Zusammenstellungen belegten Ausführungen schließlich dahin zusammen, daß es trotz der geringen Roggenpreise der letzten Jahre vorteilhafter ist, den Roggen der kleineren Körner zur menschlichen Nahrung zu verarbeiten, und nur die nebenbei gewonnene Kleie zu verfüttern. *A. Behre.*

A. Sorel: Über die Anwendung der Hefe bei der Brotbereitung. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 53—57.) — Verf. hat eine Reihe von Versuchen über die Brotbereitung unter Anwendung von Sauerteig, Bier- und Getreidehefe angestellt. Er gelangt zu dem Schluß, daß 1. bei der Verwendung von Sauerteig ein für das Aufgehen des Teigs nicht genügendes Wachstum von Hefezellen stattfindet und daß sie viel Mühe und Sorgfalt erfordert; 2. bei der Verwendung von Bierhefe die Gärung unregelmäßig ist, die Dichte des Brotes wegen der ungenügenden Umwandlung der Stärke und des Klebers ungleich wird, sodaß sich Höhlungen bilden; 3. nur die Getreidehefe bei Zusatz von 1 % zum Mehl dem Brot die erwünschten Eigenschaften erteilt. *G. Sonntag.*

E. Leconte: Die Verwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von Stärkemehl und stärkemehlhaltigen Stoffen. (Elektrochem. Zeitschr. 1904, **11**, 113—115.) — Zur Ausführung des Verfahrens wird der zur Herstellung der Stärke verwendete Reis in den gewöhnlich in den Fabriken vorhandenen Einweichgefäßen mit einer Natronlauge von 5 bis 0,5 ‰ Bé während 15—18 bezw. 19—22 Stunden behandelt, je nachdem Bruchreis oder ganzer Reis verwendet wird. Hierauf läßt man die erschöpfte Natronlauge abfließen und läßt dann zunächst eine Natronlauge von 2 ‰ Bé etwa 4 Stunden und hierauf nochmals eine solche von 1 ‰ Bé 3 Stunden hindurch auf den Reis einwirken. Nachdem auch diese dritte Lauge abgelaufen ist, schließt man den Ablaufhahn zur Hälfte und füllt so lange Wasser auf, bis der Reis völlig damit überschichtet ist. Hierauf schließt man den Ablaufhahn ganz und läßt das Wasser 3 Stunden lang einwirken, um den Reis von Natronlauge und von Gluten zu befreien. Nach dieser Zeit wird das Wasser abgelassen und das Waschen in derselben Weise 4- bis 5-mal wiederholt. Die etwa mit dem Waschwasser ablaufende Stärke wird durch Absitzenlassen in besonderen Behältern wiedergewonnen. — Der gut ausgewaschene Reis wird nun, nachdem er völlig abgetropft ist, einem Mahlprozeß unterworfen und der erhaltene Teig nach einer Verdünnung auf 4—6 Bé mit Natronlauge oder Soda behandelt, um die Alkalität der Stärkemilch auf ungefähr 1 g Soda im Liter zu bringen. Durch diese Behandlung soll sowohl etwa noch vorhandenes Gluten angegriffen als auch die elektrische Leitfähigkeit der Stärkemilch erhöht werden. Nach dieser Behandlung wird die Flüssigkeit nun in trichterförmigen Gefäßen, in denen sie durch einen mit dem Zufluß verbundenen Schwimmer auf konstantem Niveau gehalten wird, der Elektrolyse unterworfen. Die aus Aluminium, Zink oder dergl. bestehenden Elektroden sind parallel zueinander und vertikal gelagert, um das Durchströmen der Masse von oben nach unten zu erleichtern. Sie sind mit den Leitungen einer Gleich- oder Wechselstromdynamomaschine derart verbunden, daß alle geraden Nummern mit der Leitung des einen, alle ungeraden mit der des anderen Pols verbunden sind. Diesen Elektrolysiergefäßen fließt die Stärkemilch aus einem oberhalb derselben angeordneten Mischgefäß in geregelter Menge zu, so daß die Elektroden ge-

rade von der Flüssigkeit bedeckt werden. Letztere steigt nun langsam zwischen den Elektroden nach unten und fließt durch einen regelbaren Hahn auf sehr feine Siebe, auf denen der durch die Elektrolyse gebildete organische Niederschlag zurückgehalten wird. — Die Stärke, die man durch Absitzenlassen auf geneigten Flächen sammelt, ist nach dieser Behandlung fast völlig rein, keimfrei und außerordentlich weiß. Das Verfahren läßt sich nicht nur zur Herstellung von Reisstärke, sondern auch zur Bereitung von Stärke aus anderen Substanzen, wie Kartoffeln, Mais u. s. w. verwenden.

A. Oelker.

E. Haselhoff und **F. Mach**: Untersuchungen über die Futtermittel des Handels: Hafer. (Landw. Versuchs-Stat. 1904, **60**, 161-206.)

L. Adrian: Pharmakologische Studie über die Cerealienextrakte. (Bull. gén. Thérap. 1903, **146**, 816; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 8.)

J. N. Alsop: Verfahren zum Bleichen von Mehl auf elektrochemischem Wege. (Österr. Zeitschr. Elektrotechn. 1904, **22**, 561; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 316.)

Vereinfachte Methode zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl. (Farmazeft 1904, **13**, 7; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 126.)

H. Hanow: Über Fortschritte in der Stärkefabrikation. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 403—405.)

Kaffee, Kakao, Thee.

Balland: Allgemeine Beobachtungen über Kaffee. (Journ. Pharm Chim. 1904, [6] **20**, 543—549.) — Zur Bestimmung des Koffeins schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: 2 g des gemahlenen grünen oder gerösteten Kaffees werden mit 2 g calcinierter Magnesia und 150 ccm Wasser gemischt und bis zur Hälfte des Volumens eingedampft. Dann wird filtriert und der Rückstand nacheinander noch einmal mit 100 ccm und 75 cm Wasser in der gleichen Weise behandelt. Zum Schluß wäscht man den Rückstand auf dem Filter mit etwa 50 ccm heißem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden vorsichtig auf offener Flamme eingedampft, wobei man darauf achte, daß am Rande keine Verkohlung eintritt. Sobald das Volumen von 40—50 ccm erreicht ist, fügt man etwa 2 g Filtrierpapierschnitzel hinzu und trocknet im Trockenschranke. Der trockene Rückstand wird in bekannter Weise mit Äther extrahiert, aus welchem beim Verdunsten das Koffein auskrystallisiert; durch Lösen in Wasser u. s. w. wird es von dem noch anhaftenden Fett befreit. Das nach dem Verdampfen des Wassers zurückbleibende Koffein wird gewogen; es ist nicht absolut rein, die vorhandenen minimalen Mengen von Verunreinigungen können aber durch die Verluste beim Extrahieren als kompensiert gelten. Verf. erhielt von verschiedenen Kaffeesorten folgende Grenzwerte:

	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Cellulose	Asche	Koffein	Mittleres Gewicht von 100 Bohnen
Niedrigst	7,20	6,15	3,98	8,64	2,10	0,70 %	8,40
Höchst	13,50	15,58	11,60	16,15	5,10	2,05 „	27,90

Beim Vergleich der Resultate ergaben sich keinerlei Beziehungen zwischen Stickstoff, Fett, Cellulose und Asche. Innerhalb jeder der verschiedenen Kaffeesorten schwanken diese Werte sehr erheblich. Den höchsten Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen und Fett zeigte eine Kaffeesorte von Martinique, den geringsten ein wilder Kaffee von Mayotte; bei den Handelssorten lag ersterer nie unter 10 %, letzterer nie unter 4 %. In den Aschen fanden sich meistens Spuren von Mangan. Der Gehalt an Phosphorsäure betrug durchschnittlich 0,35 %, auf Kaffee bezogen. Die Gesamtzuckermenge in den Extraktivstoffen wurde zu höchstens 6 %, der Gehalt an organischen Säuren zu 0,106 – 0,165 % gefunden. Der Koffeingehalt schwankt zwischen

0,70 und 2,05 %. Der Kaffee von Grande-Comorre enthält bisweilen überhaupt kein Koffein; in einer Probe desselben fand Verf. jedoch 1,35 %. Der Liberia-Kaffee gilt mit Unrecht als arm an Koffein; er enthält bis zu 1,55 %. Im übrigen besteht zwischen dem Handelswert und dem Koffeingehalt eines Kaffees keinerlei Beziehung. Der Wassergehalt des gebrannten Kaffees ist verschieden. Während er unmittelbar nach dem Brennen fast gleich Null ist, erhebt er sich mit der Zeit bis zu 4,30 %. Bei feuchter Aufbewahrung kann dieser Gehalt noch bedeutend überschritten werden. Der Gehalt an Stickstoffsubstanzen, an Koffein, Cellulose und Asche, bezogen auf die Trockensubstanz, ist ungefähr derselbe im gebrannten wie im rohen Kaffee. Die Extraktivstoffe werden zum Teil beim Brennen zerstört, der Zucker verschwindet dabei gänzlich. Das Fett hingegen erfährt eine Zunahme; es existieren nämlich im grünen Kaffee Fettsubstanzen, die in Äther unlöslich sind und erst durch das Brennen in ätherlösliche Stoffe umgewandelt werden. Die Fettstoffe des gebrannten Kaffees enthalten mehr flüchtige Öle als die des grünen. Das Brennen bewirkt also eine Anreicherung an Fettstoffen bei gleichzeitiger Abnahme an Wasser und Extraktivstoffen. — Der Gewichtsverlust des Rohkaffees durch das Brennen schwankt sehr; er hängt in erster Linie vom Wassergehalt ab und bewegt sich zwischen 13 und 22 %. Das mittlere Gewicht der Bohnen nimmt beim Brennen ab. Die Menge der sich beim Brennen ablösenden Kaffeehäutchen kann auf durchschnittlich 4 g auf 1 kg veranschlagt werden; bei sehr stark gebranntem Kaffee ist sie geringer. Diese Häutchen enthalten fast soviel Koffein und Fett, aber weit mehr Cellulose als der Kaffee selbst. — Der Aufguß mit kochendem Wasser auf gemahlenen Kaffee enthält ungefähr die Hälfte des Koffeins und der Mineralstoffe sowie ein Drittel der Fettsubstanzen. — Die Güte des Kaffees nimmt mit dem Alter zu. Verf. hat 20 Jahre alte Rios-Kaffees untersucht, welche zwar in der Farbe abgeblaßt waren, aber nichts von ihrem Aroma verloren hatten. Sie gaben ein aromatisches, wohlschmeckendes Getränk, dem der unangenehme Beigeschmack des frischen Kaffees fehlte. — Verf. beschreibt dann noch einige Kaffee-Konserven für den Armeegebrauch. *C. A. Neufeld.*

D. Ottolenghi: Über eine häufige Verfälschung von gemahlenem Kaffee. (Atti della R. Accademia dei Fisiocritici, 1903, [4] **15**, 11 Seiten, Sonderabdruck.) — In Italien findet man neuerdings sehr häufig Kaffee mit gerösteten, gemahlenen Samen von Astragalus boëticus verfälscht. Eine derartige Verfälschung wird zwar auch in den bekannten Lehrbüchern von J. König (Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1893, **2**, S. 1071), von Abba (Manuale tecnico di microscopia e batteriologia applicate all' igiene, Torino 1902, S. 411), von Lehmann (Die Methoden der praktischen Hygiene, Wiesbaden 1901, S. 454) und von Möller (Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreich, Berlin 1886, S. 302—312) erwähnt, ohne daß aber näher darauf eingegangen wird. Das Spermoderm der Samen von Astragalus boëticus besteht, von außen nach innen gesehen, a) aus einer sehr dünnen Cuticula, b) einer Schicht Palisadenzellen und c) einer Schicht prismatischer Trägerzellen. Diese beiden Zellenarten sind nun durch ihre Form und Größe für die Samen von Astragalus boëticus charakteristisch und unterscheiden sie von denen anderer Samen, auch von Lupinensamen. Bei einer Prüfung von gemahlenem Kaffee wird man zunächst unter dem Mikroskop die Probe betrachten, dann etwas des verdächtigen Pulvers auf Wasser streuen, die untersinkenden und am Boden sich sammelnden Stückchen auf dem Objektträger mit einem Tropfen einer 5 %-igen Natronlauge versetzen, nach 15—20 Minuten mittels Filtrierpapier die Flüssigkeit abtupfen, die Stückchen auseinanderbreiten, einen Tropfen Glycerin hinzufügen und dann in dem fast farblosen oder schwach gelblichen Felde neben den Elementen der Kotyledonen die charakteristischen Formen von Astragalus, von denen Verf. eine Abbildung gibt, entdecken können. Die Palisadenzellen sind dünn,

lang, prismatisch, längs der größeren Achse gekrümmt, a) einmal nahe am Ende und b) stärker an einem Punkte fast in der Mitte mit starken Wänden. Die Trägerzellen sind besonders gekennzeichnet durch Streifen oder Rippen längs den Seitenwänden, die aus Verdichtungen der Membran bestehen, sodaß die Zellen, von oben oder unten gesehen, wie Polygone erscheinen, die von zahlreichen Strahlen, ähnlich den Speichen eines Wagenrades, durchzogen sind. — Das oft bei der Charakterisierung von Leguminosen benutzte Kriterium, der Stärkegehalt, versagte bei der Prüfung der Samen von Astragalus boëticus, da diese nur wenig oder gar keine Stärke enthalten. — Nach den Erfahrungen des Verf.'s lassen sich in der angegebenen Weise noch 5 % von Astragalussamen in gemahlenem Kaffee nachweisen. Auch empfiehlt sich zur Gewinnung guter Präparate die oben beschriebene Arbeitsweise, die man ebenfalls zur mikroskopischen Prüfung von Kaffee auf andere Leguminosen, wie Bohnen, Erbsen verwenden kann, wobei man allerdings die Konzentration der Natronlauge zweckmäßig etwas stärker als 5 %-ig wählen wird. *W. Roth.*

J. J. Kijanizyn: Russischer Tschakawa-Thee. (Woyenno-medizinski journal 1904, **82**, I, 159; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 135.) — Die Theeanpflanzungen in der Umgebung von Batum sind im steten Aufschwung begriffen. Im Jahre 1902 wurden in den drei Ernten 176157 Pfd. frische Blätter geerntet, welche gegen 40000 Pfd. Handelsware ergaben. Der Preis des Tschakawa-Thees beträgt am Orte 60 Kop. für 1 Pfd. Die Analysen ergaben:

Koffein	Gerbsäure	Ätherisches Theeöl	Wasserextrakt	Wasser	Asche
1,05	10,33	0,59	34,00	9,80	5,79 %

Der Tschakawa-Thee nähert sich in seiner Zusammensetzung dem chinesischen Thee; er unterscheidet sich vom Ceylonthee. Beim Kochen und nachfolgenden Abkühlen entsteht nur eine schwache Trübung, während der Ceylon-Thee einen Niederschlag bildet. *J. Mayrhofer.*

Thévenard: Über Mate. (Bull. Scienc. Pharmacolog. 1904, **6**, 20—29.) — Wesentlich neue Gesichtspunkte gegenüber den Arbeiten von Loesner und anderen (vergl. „Vereinbarungen" III. 66) sind in dieser Beschreibung nicht aufzufinden. *J. Mayrhofer.*

Kirill Koljago: Untersuchung über die Anwendung von Malzkaffee beim Militär. (Wojenno medizinski journal 1903, **81**, III, 745; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 56.)

Tabak.

R. Kißling: Beiträge zur Chemie des Tabaks. Zur Tabakanalyse (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 775—776.) — Der Verf. gibt eine zusammenfassende Beschreibung des von ihm ausgearbeiteten Ganges der Tabakanalyse (vergl. Z. 1900, **3**, 121; 1901, **4**, 497, 498), aus welcher das Nachstehende hier wiedergegeben sei. Als Ausgangsmaterial für die analytischen Bestimmungen diente der entrippte, über Schwefelsäure vorgetrocknete und mit Hilfe eines Siebes in ein mittelfeines Pulver (unter Zurücklassung der schwerer zerreibbaren Aderteile) verwandelte Tabak. — 1. Wasser. 2—3 g werden im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei 20 vom Verf. untersuchten Sorten schwankte der Wassergehalt zwischen 3,25 und 6,37 %. 2. Asche. 2—3 g werden im Platintiegel verascht. 3. Alkalinität der Asche. Die Asche wird mit titrierter Salzsäure und Luteol 12 Stunden stehen gelassen und die Säure dann zurücktitriert. 4. Nikotin. 10 g Tabakpulver werden mit 10 g Bimssteinpulver gemischt und mit 10 g Natronlauge (50 g zu 1 l) imprägniert. Das schwach feuchte Pulver wird in eine Papierhülse gegeben und langsam mehrere Stunden lang mit Äther extrahiert, worauf das Lösungsmittel langsam abdestilliert und der mit

Kalilauge aufgenommene Rückstand der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen wird. Je 100 ccm des Destillats werden mit Schwefelsäure unter Verwendung von Luteol als Indikator titriert, bis das Destillat fast nikotinfrei ist, was meist bei der 5. Destillation der Fall ist. 1 Molekül Schwefelsäure entspricht 2 Molekülen Nikotin. 5. Tabakharze. 30 g Tabakpulver werden nacheinander mit Petroläther (Siedep. 40—60°), Äther und absolutem Alkohol ausgezogen. Der erstere löst bei 6—8-stündiger Extraktion neben Harz auch Wachs, das durch Lösen des bei 80° getrockneten Extraktes in absolutem Alkohol und Abkühlen der Lösung auf 0° abgeschieden werden kann. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Die alkoholische Lösung wird eingeengt, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure versetzt und der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen, wodurch flüchtige Säuren abgetrennt werden. Das Reinharz gewinnt man dann durch Filtration, während die alkalisch gemachte wässerige Lösung auf Nikotin verarbeitet werden kann. Das Nikotianin, der Tabakkampfer der älteren Forscher, ist nach der Ansicht des Verf.'s ein Gemenge von Harzsäuren, Fettsäuren und Nikotin. Das nach dem Abtreiben des Petroläthers durch Extraktion mit Äther gewonnene Harz ist genügend rein. Es wird bei 90° getrocknet. Die darauf folgende Behandlung mit absolutem Alkohol bringt außer Harzen auch wasserlösliche Stoffe in Lösung, von denen erstere durch Destillation des mit verd. Schwefelsäure versetzten Extraktes im Wasserdampfstrome und Filtration getrennt werden können. Nach diesem Verfahren erhält man drei Harzsorten, deren nähere Untersuchung und Charakterisierung noch aussteht. 6. Nichtflüchtige organische Säuren. 10 g Tabakpulver und 10 g gepulverter Bimsstein werden mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (20%-ig) vermischt und dann 20 Stunden lang mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird abdestilliert und der Rückstand mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. In 50 ccm wird die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt, während der Rest zur Bestimmung der Äpfelsäure und Citronensäure dient. Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit Barytwasser genau neutralisiert und mit soviel Alkohol versetzt, daß sie schließlich 20 Volum-% davon enthält. Hierauf wird schnell filtriert und ein bestimmter Teil des Filtrates mit Alkohol versetzt, sodaß der Gehalt der Flüssigkeit an letzterem 70 Volum-% beträgt. Der erste Niederschlag enthält fast reines, nur sehr wenig Malat einschließendes Baryumcitrat, der zweite fast reines Baryummalat. Die Niederschläge werden vorsichtig geglüht und die Karbonate gewogen. — Zum Studium der Frage, ob Beziehungen nachweisbar seien zwischen der chemischen Zusammensetzung des Tabaks und seiner Güte bezw. Gebrauchsfähigkeit, hat der Verf. nach vorstehend angegebenem Verfahren Untersuchungen einer Anzahl, von Sachverständigen hinsichtlich ihrer Qualität begutachteten, Tabakproben ausgeführt und die nachstehenden Zahlen in % der Trockensubstanz erhalten:

	Brasiltabak				Havannatabak	
Qualität des Tabakes	Sehr gut	Sehr schlecht	Mittelmäßig	Schlecht	Sehr gut	Schlecht
Asche	20,27	21,32	26,09	20,64	20,57	23,34
Alkalinität der Asche, als H_2SO_4 berechnet,	13,1	11,7	12,3	9,4	14,8	10,7
Kaliumhydroxyd	5,89	4,15	4,29	5,01	3,59	5,62
Nikotin	2,15	3,32	3,70	2,34	1,37	0,75
Harz: petrolätherlöslich	6,42	7,73	5,23	8,63	3,50	4,06
Harz: ätherlöslich	0,49	0,54	0,72	1,19	0,39	0,69
Harz: alkohollöslich	1,71	1,98	2,31	2,68	1,85	2,30
Wasserlösliche Stoffe	6,91	7,38	6,61	7,85	5,19	6,13
Oxalsäure	2,77	1,88	1,84	2,38	2,16	2,70
Äpfelsäure	2,78	3,53	3,40	3,41	3,95	1,53
Citronensäure	7,33	5,18	3,85	3,25	6,32	3,78

Soweit die Ergebnisse der wenigen Untersuchungen überhaupt Schlüsse gestatten, scheint es, als ob die besseren Sorten sich durch eine höhere Alkalinität der Asche, höheren Gehalt an Äpfel- und Citronensäure und geringeren Harzgehalt vor den geringeren Sorten auszeichneten. — Die Untersuchung ozonisierter Tabake (Patent Siemens & Halske), deren Ergebnisse der Verf. mitteilt, hat zu bestimmten Schlußfolgerungen nicht geführt. Die Qualitätsprüfung ozonisierter Tabake hatte eine Verbesserung schlechter Sorten nicht erkennen lassen. *A. Hebebrand.*

Rich. Kißling: Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 453—454.)

Patente.

Adolf Wechsler und **Frau Eugenie Krakinowski** in Berlin: Mundstück für Cigarren, Cigaretten u. dergl. D.R.P. 157 168 vom 24. Mai 1903 (Patentbl. 1905, **26**, 144). — Die Erfindung bezweckt, die schädlichen Folgen des Nikotins beim Rauchen zu verhüten, ohne daß dabei der den nikotinhaltigen Cigarren etc. eigentümliche Geschmack verloren geht. Sie besteht demgemäß darin, daß das Rauchmittel (Cigarre, Cigarette, Pfeife u s. w.) mit einem über dem eigentlichen Mundstück bezw. am Ende des Rauchmittels befindlichen, mit Gerbsäurelösung (2—3%ig) imprägniertem Mundstück versehen ist. Auf diese Weise findet die Bindung des Nikotins erst im Munde des Rauchers bei der Berührung der Gerbsäure mit dem Speichel statt. *A. Oelker.*

Literatur.

Lewkowitsch, Dr. J.: Konsultations-Chemiker und Ingenieur-Chemiker, Examinator in Fett- und Olindustrie am „City and Guilds of London Institute." Chemische Technologie der Öle, Fette und Wachse. In zwei Bänden. Mit einer Tafel, 92 Abbildungen und 748 Tabellen. Gr. 8°. I. Band XV und 458 Seiten; II. Band X und 768 Seiten und 1 Tafel. Braunschweig 1905. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geheftet 32 Mk., gebunden 34 Mk. — Bekanntlich hat der Verfasser zwei der früheren Auflagen von Benedikt-Ulzer's „Analyse der Fette und Wachsarten" in freier Bearbeitung ins Englische übertragen. Nunmehr hat er uns unter obigem Titel eine deutsche Ausgabe seines im Jahre 1904 erschienenen gleichnamigen englischen Werkes geliefert, in dem neben der Analyse auch die Technologie der Öle, Fette und Wachse behandelt worden ist. Der reiche Inhalt des zweibändigen Werkes ist am besten aus den Überschriften der 16 Kapitel zu ersehen, die folgenden Inhalt haben: I. Systematik der Öle, Fette und Wachse. Physikalische und chemische Eigenschaften der Öle, Fette und Wachse. — II. Verseifung der Fette und Wachse. — III. Bestandteile der Fette und Wachse. — IV. Darstellung der Fette für die Untersuchung. Vorproben. — V. Physikalische Methoden für die Untersuchung der Öle, Fette und Wachse. — VI. Chemische Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Wachse. — VII. Qualitative Untersuchung der Öle, Fette und Wachse. — VIII. Untersuchung der Fettsäuren. — IX. Untersuchung des Unverseifbaren. — X. Nachweis und quantitative Bestimmung des Harzes. — XI. Anwendung der beschriebenen Methoden auf die systematische Untersuchung von Ölen, Fetten und Wachsen. — XII. Untersuchung nach streng wissenschaftlichen Methoden. — XIII. Technische Darstellung der Öle, Fette und Wachse. — XIV. Beschreibung der natürlichen Öle, Fette und Wachse. Methoden für die Darstellung und Prüfung derselben. Nachweis von Verfälschungen. — XV. Technologie der Öle, Fette und Wachse. — Technische Untersuchung der Produkte der Öl- und Fettindustrien. — XVI. Technologie der Abfallfette. — Der erste Band, umfassend die Kapitel I—XII enthält somit den allgemeinen theoretischen und analytischen Teil, während der zweite Band in den Kapiteln XIII—XVI den speziellen und technischen Teil umfaßt, eine Einteilung des Stoffes, wie sie ähnlich auch in Benedikt-Ulzer's Werke vorliegt. Wie bei der reichen Erfahrung, welche Lewkowitsch auf dem Gebiete der Fette und Öle besitzt, nicht anders zu erwarten war, stellt der analytische Teil des Werkes eine Fundgrube alles dessen dar, was auf dem schwierigen Gebiete der Analyse der Fette und Öle bisher gearbeitet ist und sich als brauchbar erwiesen hat. Mit besonderer Befriedigung wird jeder, der das Werk des Verfassers eingehender studiert, die klare Darstellung und sachkundige Kritik begrüßen, eine Kritik, die auf langjähriger eigener Erfahrung und Nachprüfung der Methoden beruht und zu der der Verfasser wie kaum ein anderer berufen ist. Die Literatur ist bis in die neueste Zeit berücksichtigt; daß der Verfasser dabei die Lithium-Methode in vielen Fällen heranzieht, die sich inzwischen als unbrauchbar erwiesen hat, kann weiter nicht wundern;

Verfasser selbst weist an verschiedenen Stellen darauf hin, daß sie bis dahin noch nicht nachgeprüft sei. Besonders hervorzuheben ist die übersichtliche Anordnung des Stoffes, die durch die große Zahl von Tabellen wesentlich gefördert wird. Alles in allem genommen können wir das Werk des Verfassers jedem Fachgenossen, der sich eingehender mit der Analyse der Fette, Öle und Wachse beschäftigen muß, nur dringend empfehlen; es wird ihm eine Fülle von Belehrung und Anregung geben. Ob die Bearbeitung des technologischen Teiles in der gleich vollkommenen Weise erfolgt ist wie die des analytischen Teiles, darüber maßen wir uns kein Urteil an, haben aber auch durchaus keinen Anlaß, dieses zu bezweifeln, da ja der Verfasser auch mit diesem Gebiete sich seit Jahren besonders beschäftigt hat. *A. Bömer.*

Luhmann, Dr. E.: Die Industrie der alkoholfreien Getränke. Ein Handbuch für alle, welche diese Getränke fabrikmäßig erzeugen, in kleinen Mengen bereiten oder über dieselben ein Urteil gewinnen wollen. Eine ausführliche Beschreibung der Rohstoffe, der Apparate und Maschinen, sowie der Herstellung und Bereitung sämtlicher alkoholfreier Getränke, wie Mineralwässer, Limonaden aller Art, sämtlicher Fruchtgetränke, Limonadensyrupe etc. 8°. XVI und 364 Seiten mit 87 Abbildungen. A. Hartleben's Chemisch technische Bibliothek, Bd. 285. Wien und Leipzig, A. Hartleben's Verlag. Preis geh. 6 Mk; geb. 6,80 Mk. — Nach der Ansicht des Verfassers fehlte es bisher an einem umfangreicheren Handbuche, welches sich mit allen alkoholfreien Getränken in weiterem Sinne in ausführlicher Weise befaßt, welches ein Wegweiser und Ratgeber für alle ist, welche alkoholfreie Getränke fabrizieren, bereiten oder die Antwort auf irgend welche Fragen über dieselben finden wollen. Das vorliegende Werk erscheint nun in der Tat als ein ausreichendes Lehrbuch für den Mineralwasser-Fabrikanten. Derselbe wird daraus ersehen, wie die moussierenden Mineralwässer, Erfrischungsgetränke, Brauselimonaden etc. bereitet werden. Das Buch lehrt ferner die richtige Herstellung der schon lange bekannten alkoholfreien Genußmittel und bringt eine ausführliche Darstellung der alkoholfreien Fruchtgetränke im engeren Sinne, deren Erzeugung eine neue Industrie ins Leben gerufen hat. Schließlich ist das Werk ein Nachschlagebuch für alle, welche über die Beschaffenheit oder den Wert irgend eines Getränkes dieser Art Auskunft wünschen. Auch der Nahrungsmittelchemiker findet darin mancherlei Belehrung über technische Fragen, welche diese Spezialität betreffen. — Aus dem reichen Inhalte des Buches sei nur einiges hier erwähnt: Nach der Einleitung werden behandelt: I. Die Materialien, welche bei der Bereitung der alkoholfreien Getränke verwendet werden (Wasser, Kohlensäure, Sauerstoff, Chemikalien, Fruchtäther, Früchte und sonstige Pflanzenstoffe, Bestandteile der Vegetabilien etc.); II. Die Fermente, Konservierungsmittel und Konservierungsmethoden. III. Die Bereitung der alkoholfreien Getränke (A. Die moussierenden Getränke, B. Alkoholfreie Malzgetränke, C. Vom Alkohol befreiter Wein, D. Aus Fruchtsäften bereitete alkoholfreie Getränke etc.). IV. Kellerwirtschaftliche Maschinen und Arbeiten. Das Buch dürfte tatsächlich dazu beitragen in der noch jungen Industrie der alkoholfreien Getränke Ordnung zu schaffen. damit dieselben allgemein in reeller einwandfreier Beschaffenheit hergestellt werden, und es sei deswegen allen Interessenten bestens empfohlen. *R. Otto.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Aachen. Das von der Stadt Aachen errichtete Nahrungsmittel-Untersuchungsamt ist durch Ministerialerlaß vom 23. Juni 1905 für den Bereich der Stadt Aachen als öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 mit der Maßgabe anerkannt worden, daß mit der Leitung der Anstalt ausschließlich geprüfte Nahrungsmittelchemiker beauftragt werden.

Schluß der Redaktion am 8. August 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5. 1. September 1905. 10. Band.

Beiträge zur Kenntnis und Analyse der flüchtigen Fettsäuren in Palmfetten und Butter.

Von

Dr. Orla Jensen,
Vorstand der schweizerischen milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt zu Liebefeld bei Bern.

In der Fettanalyse geht man davon aus, daß eine Mischung von A Teilen eines Fettes mit der Reichert-Meißl'schen Zahl R und a Teilen eines Fettes mit der Reichert-Meißl'schen Zahl r die Reichert-Meißl'sche Zahl $\frac{AR + ar}{A + a}$ haben muß. Man hält es sogar für selbstverständlich, daß auch die Menge der einzelnen flüchtigen Säuren in dem für die Bestimmung dieser Zahl gewonnenen Destillat sich in ähnlicher Weise berechnen läßt und auf dieser Annahme fußend, haben bereits mehrere Forscher Verfahren ausgearbeitet, um das genaue Verhältnis zwischen Kokosfett und Butterfett in einer Mischung zu ermitteln. Diese Verfahren gehen indessen von falschen Voraussetzungen aus, und wenn dies gewöhnlich übersehen wird, so rührt es daher, daß die Zusammensetzung des Butterfettes so stark schwankt, daß man überhaupt auf jede genaue Berechnung verzichten und sich gewöhnlich damit zufrieden stellen muß, wenn man nachweisen kann, ob eine Butter überhaupt Kokosfett enthält oder nicht.

Um meine obige Behauptung zu beweisen, wollen wir zuerst einige Eigenschaften der flüchtigen Fettsäuren, dann den Gehalt des Kokosfettes, des Palmkernfettes und des Butterfettes an solchen Säuren und zuletzt das Verhalten der Fettmischungen besprechen.

I. Analytische Methoden.

Die beste Methode zur Identifizierung der flüchtigen Fettsäuren ist die fraktionierte Fällung der Silbersalze und die Ermittelung des Silbergehaltes dieser Salze. Diese Methode kann für die höheren Glieder auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, sobald man die Löslichkeit der Silbersalze kennt. Hier darf man indessen nicht vergessen, daß die Löslichkeit eines Salzes bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion sinkt, und daß die Löslichkeit der Silbersalze deshalb um so mehr abnimmt, je größer der Überschuß an Silbernitrat ist, den man für ihre Ausfällung verwendet. Die folgende Tabelle bestätigt diese Tatsache in deutlicher Weise.

Tabelle I.
Löslichkeit der Silbersalze bei 20°.

Bezeichnung der Salze	In ccm 1/10 N.-Lösung ausgedrückt		In g ausgedrückt	
	In 100 ccm Wasser	In 100 ccm 1/20 N.-Silbernitratlösung	In 100 ccm Wasser	In 100 ccm 1/20 N.-Silbernitratlösung
Buttersaures Silber	25,1	17,8	0,489	0,347
Kapronsaures Silber	4,0	1,3	0,089	0,029
Kaprylsaures Silber	0,7	0,2	0,018	0,005

Um zu wissen, wieviel von einer Säure in der von den Silbersalzen abfiltrierten Lösung noch vorhanden ist, muß man deshalb nicht nur das Volumen derselben, sondern auch annähernd den Überschuß an zugesetztem Silbernitrat kennen. Je schwerer löslich ein Silbersalz ist, desto kleiner braucht dieser Überschuß zu sein, um sich fühlbar zu machen. Durch folgenden Überschuß an ccm N.-Silbernitratlösung auf 100 ccm Flüssigkeit erreicht man schon ein scheinbares Minimum der Löslichkeit der Silbersalze: Für Kaprylsaures Silber durch 1 ccm, für Kapronsaures Silber durch 2 ccm und für Buttersaures Silber durch 5 ccm. Was man über diese Mengen Silbernitratlösung hinaus zusetzt, ruft innerhalb gewisser in der Praxis nie zu übersteigender Grenzen keine wägbaren Fällungen hervor.

Kommen in einer wässerigen Lösung, wie es bei der Fettanalyse gewöhnlich der Fall ist, nur Kaprylsäure, Kapronsäure und Buttersäure vor, so tut man am besten, die Verdünnung so stark zu machen, daß man außer der für die vollständige Ausfällung der beiden ersteren Säuren nötigen Menge Silbernitrat auf 100 ccm Flüssigkeit noch ungefähr 2 ccm N.-Silbernitratlösung zusetzen kann, ohne daß Buttersaures Silber sich ausscheidet. Handelt es sich z. B. um die Analyse eines zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnenen Destillats, so füllt man die titrierten 100 ccm desselben auf 150 ccm auf, setzt 3,5 ccm N.-Silbernitratlösung hinzu und filtriert nach wiederholtem Schütteln die ausgefällten Silbersalze ab. Aus ihrem Gewicht und Gehalt an Silber läßt sich die Menge der Kapryl- und Kapronsäure in den 100 ccm Destillat berechnen. Hierzu muß jedoch laut Tabelle I 0,3 ccm 1/10-N.-Kaprylsäure und 2 ccm 1/10 N.-Kapronsäure addiert werden, im Falle die Silbersalzfällung überhaupt die Gegenwart dieser Säuren dargetan hat. Die Buttersäuremenge ergibt sich als Differenz zwischen dem Titer der verwendeten 100 ccm Destillat und der gefundenen Menge Kapryl- und Kapronsäure.

Um das Verhältnis zwischen Kapronsäure und Buttersäure direkt zu bestimmen, hat Duclaux[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Tatsache beruht, daß die flüchtigen Fettsäuren in verdünnten wässerigen Lösungen um so schneller abdestillieren, je größer ihr Molekulargewicht ist. Da ich diese Methode in einer kürzlich erschienenen Arbeit betreffend die flüchtigen Fettsäuren im Käse[2]) eingehend behandelt habe, beschränke ich mich hier auf die Erwähnung zweier Beobachtungen, auf welche Duclaux nirgends aufmerksam gemacht hat.

Auf die nach dem Duclaux'schen Verfahren gewonnenen Verhältniszahlen

[1]) Duclaux: Le Lait. Paris 1894, 313.
[2]) Landw. Jahrbuch der Schweiz 1904, 330.

einer in Wasser leicht löslichen Säure übt die Größe des Kühlers keinen Einfluß aus. Liegen dagegen schwer lösliche Säuren vor, so haftet natürlicherweise anfangs der Destillation ein um so bedeutenderer Teil am Kühler, je größer dieser letztere ist. Dieser Teil wird vom später übergehenden Destillat nach und nach mitgerissen, d. h. es wird von den ersten Fraktionen etwas Säure zurückgehalten und den letzteren zugefügt, was eine Verminderung der Verhältniszahlen zur Folge hat. Von der Kapronsäure an ist es deshalb notwendig, die Verhältniszahlen, welche man durch Verwendung des zur Verfügung stehenden Kühlers erhält, selber zu ermitteln, und was die Kaprylsäure betrifft, ist eine quantitative Bestimmung derselben nach dem Duclaux'schen Verfahren überhaupt nicht mehr genau.

Ferner ist es von großem Einfluß auf die Verhältniszahlen, ob eine normale Säure oder eine Isosäure vorliegt. Denn von Säuren mit demselben Molekulargewicht, die sich in einer wässerigen Lösung befinden, müssen selbstverständlich diejenigen mit dem niedrigsten Siedepunkt, also die Isosäuren, zuerst überdestillieren und somit auch höhere Verhältniszahlen als die entsprechenden normalen Säuren haben. Nachfolgend sind für einige der flüchtigen Fettsäuren, die nach dem Duclaux'schen Verfahren erhaltenen, in Prozenten der Summe der acht ersten Fraktionen ausgerechneten Verhältniszahlen aufgeführt. Die Säuren, welche als vollkommen rein gekauft waren, wurden noch durch Bildung der Silbersalze weiter gereinigt. Der verwendete Destillierkolben war ein Rundkolben von 300 ccm Inhalt mit kurzem Hals, und der Kühlmantel war 32 cm lang.

Säure	Siedepunkt	Verhältniszahlen							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Normale Buttersäure . .	163°	19,0	36,3	51,3	65,0	76,3	85,9	93,5	100,0
Isobuttersäure	155,5°	22,3	42,8	56,8	69,9	80,8	89,2	95,2	100,0
Normale Valeriansäure .	184,5°	25,3	45,4	61,6	74,9	84,7	91,7	96,7	100,0
Isovaleriansäure	176°	31,0	53,9	70,7	82,4	90,0	95,1	98,2	100,0
Normale Kapronsäure . .	205°	28,4	50,4	67,2	79,4	88,0	94,0	97,7	100,0
Isobutylessigsäure . . .	200°	28,7	51,2	68,2	80,8	89,2	94,7	98,2	100,0

Die für normale Buttersäure und für Isovaleriansäure gefundenen Verhältniszahlen stimmen genau mit den von Duclaux für Butter- und Valeriansäure angegebenen überein. Meine Zahlen für Kapronsäure sind dagegen niedriger als die Duclaux'schen, was von einer anderen Beschaffenheit des Destillierapparates herrühren muß. Wie man sieht, sind die Verhältniszahlen der normalen Butter- und Valeriansäure so bedeutend kleiner als diejenigen der entsprechenden Isosäuren, daß das Duclaux'sche Verfahren auch zur Unterscheidung normaler Säuren von Isosäuren benutzt werden kann und sogar einfacher als alle anderen Methoden ist, wenn die Säuren in reinem Zustande vorliegen.

Flüchtigkeit der Fettsäuren mit Wasserdämpfen.

Verwendet man zur Verseifung der Fettstoffe das Glycerinnatron-Verfahren, das wegen der leichten Ausführung dem alkoholischen Verseifungsverfahren vorzuziehen ist, und destilliert man von den 160 ccm Fettsäurelösung 110 ccm ab, so würde gemäß den Untersuchungen von Duclaux die ganze Menge Kaprinsäure, ungefähr 98 % (nach meinen Untersuchungen eher 96 %) Kapryl- und Kapronsäure und 88 % Buttersäure in das Destillat übergehen, wenn die destillierte Flüssigkeit eine reine wässerige Fettsäurelösung wäre. Dieselbe enthält indessen Glycerin, Natriumsulfat und freie Schwefelsäure, was alles zur Erhöhung ihres Siedepunktes beiträgt und so-

mit — besonders gegen das Ende der Destillation — den Übergang einer etwas größeren Menge flüchtiger Säuren verursachen muß. Dies wird jedoch bezüglich der niederen Homologen dadurch ausgeglichen, daß eine Spur derselben von den unlöslichen (flüchtigen und nichtflüchtigen) Fettsäuren zurückgehalten wird, sodaß die für Kapron- und Buttersäuren angeführten Prozentzahlen gewöhnlich mit den wirklichen Verhältnissen annähernd übereinstimmen. Für die Kaprylsäure und ganz besonders für die Kaprinsäure läßt sich dagegen obige Berechnungsweise nicht verwenden, weil diese Säuren nur zum geringsten Teil im Wasser des Destillierkolbens, sondern hauptsächlich in den auf seiner Oberfläche schwimmenden, nicht flüchtigen Fettsäuren gelöst sind. Aus diesem Grunde wird man um so weniger Kapryl- und Kaprinsäure überdestillieren, je dicker die Fettsäureschicht ist und je ruhiger der Inhalt des Destillierkolbens kocht.

Diese Tatsache übt, wie Hesse[1]) bereits gezeigt hat, einen großen Einfluß auf die neue Butterzahl nach Polenske[2]), d. h. auf den Titer des ungelösten Teiles des für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnenen Destillats, aus.

Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser.

Ausgekochtes, auf 15° akgekühltes Wasser, mit Kaprinsäure längere Zeit geschüttelt, wird mit Phenolphtalein und einem Tropfen $^1/_{10}$ N.-Lauge sofort bleibend rot, was beweist, daß Kaprinsäure in kaltem Wasser fast unlöslich ist und deshalb bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl nicht in Betracht kommen kann.

Um die Löslichkeit von Kapryl- und Kapronsäure zu bestimmen, muß man sie zuerst von den stets darin vorkommenden niederen Homologen befreien. Durch Waschen mit Wasser gelingt dies nur unter Verlust der Hauptmenge der zu reinigenden Säuren. Nichtsdestoweniger habe ich dieses Verfahren angewendet, weil es direkt zum Ziele führt. Sobald nämlich das Waschwasser mehrere Male nacheinander den gleichen Säuregrad aufweist, so kann man sicher sein, daß nur eine lösliche Säure vorhanden ist, deren Löslichkeit sich aus diesem Säuregrad berechnen läßt.

Für meine Bestimmungen wurden je 4 g sogenannter reiner, normaler Kapryl- und Kapronsäure mit 50 ccm Wasser anhaltend geschüttelt, die Emulsion auf 15° abgekühlt, einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten und centrifugiert. Der sich oben ansammelnde Überschuß an Säure wurde abpipettiert und wieder in gleicher Weise behandelt, während die gesättigte wässerige Lösung filtriert und titriert wurde. Das Ausschütteln wurde 5-mal vorgenommen und lieferte folgendes Ergebnis:

100 ccm gesättigte Kaprylsäurelösung brauchten zur Neutralisation: 8,5, 7,2, 6,2, 5,5 und 5,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

100 ccm gesättigte Kapronsäurelösung brauchten zur Neutralisation: 93,0, 85,0, 80,0, 76,0 und 76,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

Da die restierende Kapronsäuremenge für eine sechste Ausschüttelung nicht ausreichte, mußte auf eine solche verzichtet werden. Dagegen wurde mittels der bereits beschriebenen analytischen Verfahren die absolute Reinheit der letzten Auszüge festgestellt. 100 ccm Wasser von 15° lösen also eine Menge Kapryl- und Kapronsäure, die 5,5 bezw. 76,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, d. h. 0,079 g Kaprylsäure und 0,872 g Kapronsäure.

Da indessen in den natürlichen Fetten diese Säuren stets miteinander gemischt

[1]) Milchwirtschaftliches Centralblatt 1905, 1, 13.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 273.

vorkommen, so hat es ein besonderes Interesse den gegenseitigen Einfluß dieser Säuren auf ihre Löslichkeit zu untersuchen, denn es ist anzunehmen, daß das Gesetz der gleichionigen Salze sich auch dann geltend macht, wenn das gemeinschaftliche Ion Wasserstoff ist, jedenfalls wenn es sich um zwei aufeinanderfolgende homologe Säuren handelt. Dies bestätigte sich auch dadurch, daß 100 ccm Wasser, mit einer Mischung von einem Teil Kaprylsäure und drei Teilen Kapronsäure gesättigt, zur Neutralisation statt 81,5 (76 + 5,5) nur 63 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge brauchten. Die Lösung enthielt nur eine Spur Kaprylsäure, die also mindestens eine 13 ccm $^1/_{10}$ N-Lauge entsprechende Menge Kapronsäure ausgefällt hat. Wenn nur die eine dieser Säuren im Überschuß ist, macht sich bei solchen Versuchen der Umstand geltend, daß sie sich in allen Verhältnissen mischen, d. h. daß ihre gegenseitige Löslichkeit ∞ ist. Da sie dagegen in Wasser schwer löslich sind, vermag ein kleiner Überschuß einer dieser Säuren der wässerigen Lösung eine verhältnismäßig große Menge der anderen Säure zu entziehen. Am deutlichsten geht dies hervor, wenn man eine gesättigte Kapronsäurelösung mit ein wenig Kaprylsäure schüttelt; der Säuregrad der wässerigen Lösung fällt sofort von 76 auf 20 herunter, und sie enthält dann fast so viel Kaprylsäure wie eine gesättigte Kaprylsäurelösung, während die Hauptmenge der Kapronsäure in die überschüssige Kaprylsäure übergegangen ist. Da ich in zwei Versuchen genau die gleiche Säurezahl bekam, muß man annehmen, daß eine gesättigte Kaprylsäurelösung nur eine 14,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Menge Kapronsäure in Lösung halten kann. Durch Verwendung eines sehr großen Überschusses an Kaprylsäure würde man höchstwahrscheinlich die gesättigte Kapronsäurelösung in eine fast reine gesättigte Kaprylsäurelösung umwandeln können.

Buttersäure, die sich bekanntlich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt, übt in Mengen, wie sie in einem für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnenen Destillat vorkommt, keinen nennenswerten Einfluß auf die Löslichkeit der Kapryl- und Kapronsäure aus.

II. Untersuchung der Palmfette.

Von den Palmfetten spielt nur das Kokosfett eine Rolle als Butterfälschungsmittel, nichtsdestoweniger habe ich auch das Palmkernfett untersucht, weil es bezüglich der Menge der flüchtigen Fettsäuren nächst dem Kokosfett dem Butterfett am nächsten steht. Die folgende Tabelle, die das Mittel meiner Analysenergebnisse darstellt, charakterisiert diese Fette:

Tabelle II.

Art des Fettes	Farbe	Reichert-Meißl'sche Zahl (R.M.Z.)	Polenske'sche Zahl	Verseifungszahl (V.Z.)	R.M.Z. — (V.Z. — 200)	Jodzahl	Säuregrad (ccm N.-Lauge auf 100 g Fett	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Kokosfett . . .	weiß	6,8	13,0	256	—49,2	7,7	0	28	18,7
Palmkernfett . .	hellgelb	5,2	9,3	241	—23,8	17,2	34	28	18,5
Butterfett . . .	gelb	29,0	2,5	226	+ 3,0	36,0	3	36	21,0

Wegen des niedrigen Oleingehalts wird das Kokosfett schwierig oxydiert und nimmt daher nicht leicht einen talgigen Geschmack an. Auch gegen hydrolytische

Spaltungen ist es sehr widerstandsfähig, was daraus hervorgeht, daß es sogar nach langer Aufbewahrung keine freien Säuren enthält. Im Gegensatz zum Kokosfett verändert sich das Palmkernfett sehr schnell und hat deshalb gewöhnlich einen hohen Säuregrad.

Der Erstarrungspunkt dieser Palmfette ist leicht zu bestimmen, weil sie sich durch eine starke Unterkühlung auszeichnen: bis 14°, ja oft sogar bis 12° bleiben sie flüssig, um dann plötzlich zu erstarren, während ihre Temperatur auf 18—19° steigt. Auch ihr Schmelzpunkt läßt sich leichter ermitteln als derjenige des Butterfettes. Bei letzterem läßt das Kapillarröhren-Verfahren sich gar nicht verwenden, weil es allmählich (bei 31,5—35°) von einem dickflüssigen in einen dünnflüssigen Zustand übergeht, bevor es klar schmilzt. Um festzustellen, ob ein leichtes oder schwer schmelzbares Butterfett vorliegt, kann man einfach ein Reagensglas mit 5 g des Fettes zuerst eine Stunde in einem Wasserbade von 35° und dann, wenn nötig, in einem solchen von 37° aufstellen (in Laboratorien, wo auch Bakteriologie getrieben wird, hat man gewöhnlich Brutschränke, die auf diese Temperaturen eingestellt sind). Nur leicht schmelzbares Butterfett schmilzt vollkommen klar bei 35° und nur schwer schmelzbares Butterfett zeigt noch eine Trübung bei 37°. Durch Zusatz von Palmfetten geht der Schmelzpunkt des Butterfettes natürlicherweise hinunter.

Während frisches Butterfett nach dem Glycerinnatron-Verfahren verseift, eine trübe Flüssigkeit bildet, die im Augenblicke der vollständigen Verseifung ohne Verfärbung auf einmal vollkommen klar wird, liefern die Palmfette, sobald das Wasser verdunstet ist, durchsichtige Flüssigkeiten, an deren Oberfläche kleine Öltröpfchen schwimmen, die allmählich verschwinden, währenddem die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt. Diese Verfärbung ist bei Kokosfett nur schwach und tritt erst im Momente der vollständigen Verseifung auf, bei Palmkernfett dagegen wird die Flüssigkeit schon anfangs der Verseifung braun. Talgige, d. h. oxydierte Butter verhält sich in dieser Beziehung wie Palmkernöl, weshalb man annehmen muß, daß diese Reaktion auf der Bildung von Dioxystearinsaurem Natron und anderen leicht bräunenden Oxydationsprodukten der Ölsäure beruht.

Bezüglich der flüchtigen Fettsäuren unterscheiden die Palmfette sich vom Butterfett dadurch, daß sie keine Buttersäure und weniger Kapronsäure, dagegen mehr Kapryl- und Kaprinsäure enthalten. Im Kokosfett kommt, wie Tabelle III zeigt, von den beiden letzteren Säuren mehr als im Palmkernfett vor.

Tabelle III.

Die Analysen, nach der Silbersalz Methode ausgeführt, ergaben:	Flüchtige Säuren in ccm 1/10 N.-Lauge ausgedrückt, berechnet auf 5 g Fett			
	Kokosfett		Palmkernfett	
	nach dem Reichert-Meißl'schen Verfahren gewonnen	mit Wasserdampf abdestilliert	nach dem Reichert-Meißl'schen Verfahren gewonnen	mit Wasserdampf abdestilliert
Polenske'sche Zahl	12,7	—	9,3	—
Kaprinsäure	—	31,2	—	23,0
Kaprylsäure	5,6	20,5	3,9	11,1
Kapronsäure	1,2	1,4	1,3	2,5
Gelöste Säuren im ganzen	6,8	21,9	5,2	13,6

Bei der Destillation mit Wasserdampf wurde die zu destillierende Flüssigkeit auf einem Volumen von nur 40—60 ccm gehalten, der Wasserdampf in einem kräftigen Strom durchgeleitet, um die Fettsäuren möglichst gut zu emulgieren, und die Destillation fortgesetzt bis ein Liter übergegangen war. Nur in dieser Weise gelingt es, die Hauptmenge der in den nicht flüchtigen Säuren gelösten Kaprinsäure überzudestillieren. Zu lange darf man indessen die Destillation auch nicht fortsetzen, denn es wird immer mehr von den höheren Fettsäuren mitgerissen, was sich durch Steigen des Molekulargewichts der unlöslichen flüchtigen Säuren weit über dasjenige der Kaprinsäure hinaus kundgibt.

Nach beendigter Destillation spült man den Kühler mit heißem Wasser aus, fügt dem Destillat, um seinen unlöslichen Teil von Kaprylsäure zu befreien, noch so viel heißes Wasser zu, daß alles schmilzt, schüttelt stark durch und läßt erkalten. Sollte jetzt der wässerige Teil des Destillats nicht vollkommen klar sein, so muß man, um mit Sicherheit alle Kaprylsäure darin in Lösung zu haben, noch etwas kaltes Wasser zusetzen. Die Kaprinsäure wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, in der Vorlage mit Alkohol gelöst und titriert. Die anderen Säuren werden in der bereits beschriebenen Weise bestimmt.

Das für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnene Destillat bildet, wenn reines Kokosfett vorliegt, eine fast gesättigte Kaprylsäurelösung (110 ccm kaltes Wasser können eine 6 ccm 1/10 N.-Lauge entsprechende Menge Kaprylsäure lösen), auf deren Oberfläche eine ölige Lösung von Kaprinsäure in Kaprylsäure schwimmt. Beim Palmkernfett reicht die Kaprylsäuremenge nicht zur Lösung der Kaprinsäure aus, weshalb hier der ungelöste Teil des Destillats nicht flüssig wie beim Kokosfett, sondern fest wie beim Butterfett ist. Dieser feste Aggregatzustand ist natürlicherweise der Auflösung der Kaprylsäure in dem Wasser des Destillats hinderlich, aus welchem Grunde das letztere beim Palmkernfett trotz der hinreichenden Menge dieser Säure nicht damit gesättigt wird.

Da schon bedeutend weniger als 5 g Kokosfett ausreichen würden, um die 110 ccm Wasser des Destillats mit Kaprylsäure zu sättigen, und da die anderen wasserlöslichen Säuren nur in geringer Menge vorhanden sind, ist es selbstverständlich, daß der Säuregrad dieses Wassers sich nicht viel ändern kann, im Falle man für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl etwas mehr oder weniger als 5 g braucht. Hieraus folgt aber, daß man diese Zahl um so kleiner findet, je mehr Kokosfett man für ihre Bestimmung benutzt. Umgekehrt sollte man annehmen, daß die Polenske'sche Zahl der verwendeten Menge Kokosfett proportional sei, indem ein um so größerer Teil der überdestillierten Säuren ungelöst bleiben muß, je größer die verwendete Menge Kokosfett ist. Dies trifft jedoch nicht zu, weil sich hier ein anderer Faktor, welcher den soeben erwähnten in den Schatten stellt, geltend macht, der nämlich, daß, wie schon erwähnt, die Schicht der nichtflüchtigen Fettsäuren um so mehr Kaprinsäure zurückhält, je dicker sie ist. Im Gegenteil erhält man, wie aus Tabelle IV hervorgeht, nicht nur die größten Reichert-Meißl'schen Zahlen, sondern auch die größten Polenske'schen Zahlen, je weniger Kokosfett man für die Bestimmung braucht.

Tabelle IV.

Verwendete Menge Kokosfett		Reichert-Meißl'sche Zahl	Polenske'sche Zahl
genau g	abgerundet g		
1,0654	1	19,2	34,2
1,8126	2	13,0	23,5
3,9726	4	7,7	15,2
4,9907	5	6,8	12,7
6,8932	6	6,0	12,6
7,8643	8	5,5	10,0
11,9168	12 [1])	4,8	9,0

Es ist also dringend notwendig, so genau wie möglich 5 g Kokosfett für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl abzuwägen, und es ist nicht unmöglich, daß die Autoren, welche für Kokosfett Reichert-Meißl'sche Zahlen gefunden haben, die weit von 7 liegen, diesem Punkt nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt haben. Es ist aber hervorzuheben, daß je weniger Kokosfett man für die Analyse verwendet, desto besser die gefundenen Reichert-Meißl'schen und Polenske'schen Zahlen mit der wirklichen darin vorhandenen Kaprylsäure bezw. Kaprinsäure übereinstimmen (vergleiche die mit 1 g Kokosfett gewonnenen Zahlen mit denjenigen, welche man durch Destillation mit Wasserdampf erhält). Bei Verwendung von kleinen Mengen Kokosfett löst die Hauptmenge der Kaprylsäure sich im Wasser des Destillats, weshalb sein ungelöster Teil fest wird.

Die Abhängigkeit der Reichert-Meißl'schen Zahl von der Menge des Analysenmaterials ist von der allergrößten Bedeutung für die quantitative Bestimmung von Kokosfett in einer Fettmischung, denn dieser zufolge ist es notwendig mit einer um so größeren Reichert-Meißl'schen Zahl des Kokosfettes zu rechnen, je weniger die Mischung von diesem Fett enthält. Sind z. B. in der Mischung 40 % Kokosfett vorhanden, so braucht man für die Analyse 2 g Kokosfett und 3 g anderes Fett, und man sollte demgemäß für das erstere mit der Reichert-Meißl'schen Zahl 13 rechnen, während bei einer 20 %-igen Mischung, bei welcher man 1 g Kokosfett und 4 g anderes Fett in Arbeit nimmt, für Kokosfett eine Reichert-Meißl'sche Zahl von ungefähr 19 die richtige scheint. Bei Fettmischungen mit der Reichert-Meißl'schen Zahl 7 zu rechnen, wie man es gewöhnlich tut, scheint nach dem Vorhergehenden jedenfalls vollkommen falsch, und ist es auch, wie wir später sehen werden.

III. Untersuchung des Butterfettes.

Da kein Naturfett eine so komplizierte Zusammensetzung wie das Butterfett besitzt, weisen seine Fettkonstanten auch größere Schwankungen auf, als es bei irgend einem anderen Fette der Fall ist. So schwanken z. B. bei dänischer Butter nach den eingehenden Untersuchungen von E. Holm und A. D. Krarup[2]) die Reichert-

[1]) Zur Verseifung dieser großen Menge Kokosfett mußten 40 cm Glycerinnatronlauge und zur Freimachung der Fettsäuren ebenfalls die doppelte Menge Schwefelsäure verwendet werden. Der Wasserzusatz wurde dementsprechend kleiner gemacht.

[2]) 46. Bericht des dänischen landwirtschaftlichen Versuchslaboratoriums. Verlag von August Bang, Kopenhagen.

Meißl'schen Zahlen und die Jodzahlen zwischen den in der Tabelle V angeführten Grenzen:

Tabelle V.

Aus den Untersuchungen von 7834 dänischen Butterproben	Reichert-Meißl'sche Zahl		Jodzahl	
	Niedrigster Wert	Höchster Wert	Niedrigster Wert	Höchster Wert
Mischbutter	22,4	33,3	28,7	49,0
Butter von einzelnen Kühen	16,8	40,0	25,1	53,3

Es ist deshalb auch anzunehmen, daß das Verhältnis zwischen den einzelnen flüchtigen Fettsäuren der Butter höchst verschieden sein kann, und in der Tat gehen, wie Tabelle VI zeigt, die wenigen Angaben, die hierüber vorliegen, ziemlich auseinander.

Tabelle VI.

a) In % des Butterfettes ausgerechnet:

Fettsäuren	Mittel mehrerer Analysen von			Einzelne Analysen von	
	Duclaux[1]	Violette[2]	Spalanzani[3]	Browne[4]	Koefoed[5]
Kaprinsäure	1,51 (Kaprin- u. Kaprylsäure)	2,60	0,25 (Kaprin- u. Kaprylsäure)	0,32	2,0
Kaprylsäure				0,49	0,5
Kapronsäure	2,53	2,69	0,81	2,09	2,0
Buttersäure	4,20	4,32	3,80	5,45	1,5

b) In ccm 1/10 N.-Lauge auf 5 g Butterfett ausgerechnet:

Fettsäuren	Duclaux	Violette	Spalanzani	Browne	Koefoed
Kaprinsäure	4,8 (Kaprin- u. Kaprylsäure)	8,2	0,8 (Kaprin- u. Kaprylsäure)	0,9	5,8
Kaprylsäure				1,7	1,8
Kapronsäure (K)	10,9	11,5	3,4	9,0	8,7
Buttersäure (B)	23,8	24,5	21,6	31,0	8,5
Äquivalentenverhältnis B : K	2,1	2,1	6,4	3,4	0,9

Die Verschiedenheit dieser Angaben rührt indessen viel von den verwendeten analytischen Methoden und ganz besonders davon her, ob die Säuren mit oder ohne Wasserdampf abdestilliert worden sind. Keiner von diesen Autoren scheint die ganze Menge Kapryl- und Kaprinsäure des Butterfettes gewonnen zu haben. Nachfolgend sind meine Analysenergebnisse über die flüchtigen Säuren zweier im Monate März in der Schweiz hergestellten Butterproben, I und II, aufgeführt.

[1] Duclaux: Le Lait. Paris. 1894. 313—331.
[2] Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 1157.
[3] Staz. sperim. agrar. Ital. 1890, 23, 417—433.
[4] Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 22, 612, 807.
[5] Bull. acad. Dan. 1891.

Tabelle VII.
Flüchtige Säuren, ausgedrückt in ccm 1/10 N.-Lösung auf 5 g Fett.

Fettsäuren	Nach der Silbersalz-Methode untersucht				Nach der Duclaux'schen Methode untersucht			
	Butterfett I		Butterfett II		Butterfett I		Butterfett II	
	Nach Reichert-Meißl gewonnen	Mit Wasserdampf ab destilliert	Nach Reichert-Meißl gewonnen	Mit Wasserdampf abdestilliert	Nach Reichert-Meißl gewonnen	Mit Wasserdampf abdestilliert	Nach Reichert-Meißl gewonnen	Mit Wasserdampf abdestilliert
Polenske'sche Zahl .	2,2	—	2,1	—	2,2	—	2,1	—
Kaprinsäure	—	6,0	—	6,4	—	6,1	—	6,0
Kaprylsäure	1,6	6,7	1,8	6,6	1,6	6,4	1,5	6,1
Kapronsäure	6,2	6,3	6,3	7,4	5,5	5,5	5,6	6,6
Buttersäure	17,9	21,4	20,2	24,0	18,8	22,2	21,0	25,0
Gelöste Säuren im ganzen	25,7	34,4	28,3	37,9	25,9	34,1	28,1	37,7

Ein Vergleich der Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigt, daß die nach der Silbersalzmethode und nach der Duclaux'schen Methode erhaltenen Werte so gut übereinstimmen, wie man es erwarten kann von Methoden, nach welchen im einen Fall die Buttersäure, im anderen Fall die Kaprylsäure als Differenz bestimmt werden muß. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß von der Buttersäure 85—88 % und von der Kapronsäure 85—100 % in das für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnene Destillat übergehen. Diese Unregelmäßigkeit des Prozentsatzes rührt natürlicherweise von der Unvollkommenheit der Methoden her, und besonders von dem Umstande, daß bald mehr, bald weniger Butter- und Kapronsäure von den unlöslichen Säuren eingeschlossen werden. In das Reichert-Meißl'sche Destillat gehen ferner 24—25 % der Kaprylsäure und, wenn man den ganzen ungelösten Teil desselben (die Polenske'sche Zahl) für Kaprinsäure rechnet, 36—40 % der letzteren Säure über. Da indessen in den ungelösten flüchtigen Säuren noch viel Kaprylsäure eingeschlossen ist, sind letztere Prozentsätze nicht genau, im Gegenteil in das Destillat geht eher ein größerer Teil der Kaprylsäure als der Kaprinsäure über. Übrigens destilliert wie beim Kokosfett bedeutend mehr dieser zwei Säuren über, wenn man wenig Analysenmaterial in Arbeit nimmt, jedoch muß man weniger als 3,5 g Butterfett verwenden, damit die Reichert-Meißl'sche Zahl und Polenske'sche Zahl merkbar vergrößert werden.

Nach den obigen Analysen kommen im Butterfett fast gleich viele Moleküle Kaprinsäure, Kaprylsäure und Kapronsäure vor. Was die Buttersäure der vorliegenden Butter betrifft, so ist sie bezüglich der Anzahl der Moleküle der Summe der drei anderen flüchtigen Säuren etwas überlegen, prozentual dagegen etwas unterlegen.

Da das Butterfett sich gerade durch die hohe Buttersäuremenge auszeichnet, hatte es ein besonderes Interesse, dieselbe und das Äquivalentverhältnis zwischen Buttersäure und den anderen flüchtigen Säuren, insbesondere Kapronsäure, in Butter verschiedener Herkunft kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke ließ ich Butter einiger der wichtigsten buttererzeugenden Länder und womöglich sowohl Winter- wie Sommerbutter (Heu- bezw. Grasbutter) kommen. Im folgenden sind die Absender und die Herkunft der untersuchten Butterproben angeführt. Die Namen der ersteren bürgen für die Echt-

heit der letzteren, und ich benutze daher auch diese Gelegenheit, den Herren, ohne deren große Zuvorkommenheit die Ausführung der nachfolgenden Untersuchungen mir nicht möglich gewesen wäre, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herr Professor J. C. Harrison in Guelph (Kanada) lieferte Winter- (1) und Sommerbutter (2) aus Kanada. Beide Proben waren in der Molkerei der landwirtschaftlichen Schule Ontarios hergestellt.

Herr Professor F. W. Bouska, Ames (Jowa) lieferte Sommerbutter aus den Vereinigten Staaten Nordamerikas (3).

Herr Harald Faber, dänischer Staatskonsulent in London. Sommerbutter aus England (4), Irland (5 und 6), Island (7), und Neu-Seeland [Hinemoa (8) und Butterply (9)]. Die isländische Butter rührte von der Milch von 10 altmelkenden Kühen her. Sie war im Oktober 1902, zu welcher Zeit die Kühe noch auf der Weide waren, hergestellt und von Herrn Dr. Hehner, der sie analysiert hatte, als anormal erklärt worden. Da meine Analyse dieser Butter erst im Juli 1904 stattfand, war sie natürlich ranzig. Von der neuseeländischen Butter, die durch die große Firma W. Weddel & Co. von England importiert war, ist hervorzuheben, daß sie trotz der langen Reise bei ihrer Ankunft in Bern sehr gut war.

Herr S. J. Benterud, norwegischer Molkereiinspektor in Christiania lieferte Winter- (10) und Sommerbutter (11) aus Norwegen. Letztere war im Gudbrandstal hergestellt.

Herren Blauenfeld & Tvede lieferte Winterbutter aus Dänemark (12) und Sibirien (13).

Herr Prof. Dr. H. Weigmann in Kiel lieferte Winter- (14) und Sommerbutter (15) aus Holstein.

Herr van der Zande, Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Hoorn, lieferte Winter- (16) und Sommerbutter (17) aus Holland. Beide rührten von einer Bauernwirtschaft in Friesland her.

Herr Professor L. Marcas lieferte Sommerbutter aus Belgien (18), die in der Molkereischule Gembloux bereitet war.

Herr H. Sterchi in Paris lieferte Sommerbutter aus Frankreich (19 und 20). No. 19 war feinste Isigny-Butter, No. 20 rührte von einer anderen Gegend Frankreichs her.

Herr Franz J. Ertel, technischer Assistent der Wiener Molkerei in Wien, lieferte Winter- [Ia (21) und IIa (22)] und Sommerbutter (23) aus Ungarn.

Endlich wurde in unserer Versuchsmolkerei hergestellte Winter- (24) und Sommerbutter (25) als Repräsentanten schweizerischer Butter untersucht.

Das Äquivalentverhältnis zwischen Buttersäure und Kapronsäure, $B:C = x$, wurde in dem für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl (R.M.Z.) gewonnenen Destillat nach Duclaux ermittelt. Zur Berechnung der wirklichen Menge des Butterfettes an diesen Säuren dienen mit ziemlicher Genauigkeit folgende Formeln:

$$C = (\text{R.M.Z.} - 1{,}7)\,\frac{1}{1+x}\cdot\frac{100}{96}$$

$$B = (\text{R.M.Z.} - 1{,}7)\,\frac{x}{1+x}\cdot\frac{100}{88}$$

Auf Grund mehrerer Untersuchungen habe ich nämlich festgestellt, daß die in dem Reichert-Meißl'schen Destillat vorhandene Menge Kaprylsäure im Durchschnitt 1,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht, und daß, wie schon erwähnt, ungefähr 96 % der Kapronsäure und 88 % der Buttersäure in dieses Destillat übergehen.

Um zu sehen, ob die Menge der beiden letzteren Säuren in irgend einer Abhängigkeit zu den gewöhnlichen Fettkonstanten steht, habe ich bei sämtlichen Butterproben neben der Reichert-Meißl'schen Zahl auch die Polenske'sche Zahl, die Verseifungszahl und die Jodzahl bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

No.	Herkunft und Art der Butter	Reichert Meißl'sche Zahl	B : C	ccm $^1/_{10}$ N.-Säure auf 5 g berechnet		Polenske'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
				Buttersäure	Kapronsäure			
1	Canada, Winter . . .	28,2	2,8	22,2	7,1	2,5	220	34,9
2	„ Sommer . .	29,2	2,2	21,5	8,8	2,5	224	38,9
3	V. St. A., Sommer . .	29,8	1,7	20,1	10,6	2,3	226	40,5
4	England, Sommer . .	32,7	3,3	27,0	7,3	3,0	229	39,8
5	Irland, Sommer . . .	29,4	3,3	24,2	6,5	2,6	223	35,2
6	„ Sommer . . .	32,0	2,8	25,3	8,2	2,3	228	34,5
7	Island, Sommer . . .	22,8	3,9	19,1	4,4	1,8	217	38,4
8	Neu-Seeland, Sommer .	27,6	1,3	16,7	11,4	2,2	223	40,4
9	„ „ Sommer .	28,6	1,7	19,3	10,1	2,4	223	40,6
10	Norwegen, Winter . .	29,0	3,3	23,9	6,4	2,4	225	36,2
11	„ Sommer . .	28,9	2,8	22,7	7,3	2,1	221	41,0
12	Dänemark, Winter . .	30,5	3,3	25,1	6,8	2,4	227	35,8
13	Sibirien, Winter . . .	27,6	2,8	21,7	6,9	2,7	224	37,5
14	Holstein, Winter . .	29,6	2,2	21,8	8,9	2,6	228	29,0
15	„ Sommer . .	28,6	2,2	21,0	8,6	2,7	228	42,5
16	Holland, Winter . . .	32,8	1,7	22,2	11,7	3,1	229	33,6
17	„ Sommer . .	27,5	3,9	23,3	5,4	2,7	218	43,0
18	Belgien, Sommer . .	29,0	2,2	21,3	8,7	2,2	227	38,6
19	Frankreich, Sommer .	32,1	2,2	23,7	9,7	3,4	227	36,7
20	„ Sommer .	32,1	1,7	21,8	11,4	3,2	230	30,7
21	Ungarn, Winter . . .	27,7	4,4	24,1	4,9	2,6	224	30,4
22	„ Winter . . .	26,7	3,9	22,6	5,2	2,5	225	29,8
23	„ Sommer . .	27,3	3,9	23,2	5,3	2,3	225	32,3
24	Schweiz, Winter . . .	26,6	3,3	21,7	5,9	2,0	226	35,5
25	„ Sommer . . .	27,4	3,3	22,3	6,1	2,0	228	33,3

Aus der vorstehenden Tabelle ersieht man, daß das Äquivalentverhältnis zwischen der in dem für die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl gewonnenen Destillat vorkommenden Buttersäure und Kapronsäure von 1,3—4,4 schwankt und im Durchschnitt 2,8 beträgt. Dieses Verhältnis wäre mit $\frac{96}{88} = 1{,}09$ zu multiplizieren, um das wirkliche Verhältnis B : C in der Butter zu erhalten; da man indessen das letztere nach dem Duclaux'schen Verfahren stets etwas höher als nach dem Silbersalz-Verfahren findet, kann man mit ebensoviel Recht die in der Tabelle aufgeführten Zahlen für das wirkliche in der Butter vorkommende Verhältnis rechnen.

Was insbesondere französische Butter betrifft, so hat Duclaux hierin ein Verhältnis B : C von 1,5—3, im Mittel von nur 2,1 gefunden. Auch nach meinen Untersuchungen liegt dieses Verhältnis für französische Butter niedrig, was von einer relativ großen Menge Kapronsäure herrührt. Überhaupt scheint die in einem milden Klima erzeugte Butter (wie die von Neu-Seeland und den Vereinigten Staaten Nordamerikas herrührende Sommerbutter) einen höheren Kapronsäuregehalt als die unter rauhen Naturverhältnissen (wie im Herbst auf Island) erzeugte zu enthalten. Daß indessen auch andere Verhältnisse den Kapronsäuregehalt der Butter beeinflussen können, zeigt die Analyse der einer kleinen holländischen Bauernwirtschaft entstam-

menden Winterbutter (No. 16). In ccm $^1/_{10}$ N.-Säure ausgedrückt und auf 5 g Butterfett berechnet, liegt für die analysierten Butterproben die Menge der Buttersäure zwischen 16,7 und 27 und die Menge der Kapronsäure zwischen 4,4 und 11,7. Die letztere ist also verhältnismäßig viel größeren Schwankungen als die erstere unterworfen, weshalb die Schwankungen der Reichert-Meißl'schen Zahlen nicht lediglich einer Abnahme oder Zunahme der Buttersäure, sondern wenigstens ebensoviel derjenigen der Kapronsäure zuzuschreiben sind. Es ist auch hervorzuheben, daß die Menge der Kapronsäure in der Butter nach den Analysen nie größer ist, als sie sich im Reichert-Meißl'schen Destillat vollkommen lösen kann, wenn auch das letztere mit Kaprylsäure gesättigt ist. Im Mittel entspricht die in 5 g Butterfett vorhandene Menge Buttersäure 22,3 und die der Kapronsäure 8,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge, d. h. das Butterfett enthält durchschnittlich 3,92 % Buttersäure und 1,88 % Kapronsäure.

Was die Polenske'sche Zahl betrifft, so liegt sie in den meisten Fällen innerhalb der von Polenske angegebenen Grenzen und ist sie im großen Ganzen der Reichert-Meißl'schen Zahl proportional. Da sie in einem gewissen Verhältnis zu der in der Butter vorhandenen Kaprin- und Kaprylsäure steht, so könnte man auch annehmen, daß sie der Kapronsäuremenge proportional sei, dieses trifft jedoch in vielen Fällen nicht zu.

Außer der selbstverständlichen Tatsache, daß die Verseifungszahl gewöhnlich mit der Menge der flüchtigen Fettsäuren wächst, zeigt Tabelle VIII keine Beziehungen zwischen diesen Säuren und den Fettkonstanten.

IV. Mischungen von Butterfett mit Kokosfett.

Das Butterfett I (Tabelle VII) wurde mit dem Kokosfett, dessen Gehalt an flüchtigen Säuren aus der Tabelle III zu ersehen ist, in den Verhältnissen 50 : 50, 75 : 25 und 90 : 10 gemischt. Daß diese Mischung sorgfältig ausgeführt wurde, beweisen die in der Tabelle IX aufgeführten Verseifungszahlen und Jodzahlen.

Tabelle IX.

Bezeichnung der Konstanten		Reines Kokosfett	Butterfett mit 50 % Kokosfett	Butterfett mit 25 % Kokosfett	Butterfett mit 10 % Kokosfett	Reines Butterfett
Verseifungszahl	gefunden	256,0	240,6	233,1	227,5	224,0
	berechnet	—	240,0	232,0	227,2	—
Jodzahl	gefunden	7,7	19,5	25,7	29,0	31,3
	berechnet	—	19,5	25,4	28,9	—
Schmelzpunkt		28°	31°	33°	35°	36°

Diese Tabelle lehrt uns, daß beim Butterfett eine hohe Verseifungszahl verbunden mit einer niedrigen Jodzahl für eine Fälschung mit Kokosfett spricht. Ein Zusatz von 10 % Kokosfett läßt sich in dieser Weise jedoch nicht nachweisen, weil die dadurch entstandene Mischung bezüglich Verseifungszahl und Jodzahl von Naturbutter (z. B. von der Butter No. 14 in der Tabelle VIII) nicht abweicht. Aus der Tabelle IX ersieht man ferner den Einfluß des Kokosfettes auf den Schmelzpunkt des Butterfettes. Ein niedriger Schmelzpunkt mit einer niedrigen Jodzahl ist ein wichtiges Anzeichen einer Fälschung.

In der nachfolgenden Tabelle X sind die Reichert-Meißl'schen, die Polenske'-schen und die Kirschner'schen Zahlen [1]) unserer Mischungen aufgeführt. Zur Ermittelung der letzteren Zahl, d. h. des Titers der mit Silbersulfat nicht fällbaren flüchtigen Säuren, benutzte ich dieselben 100 ccm des Destillats, die zur Titrierung der Reichert-Meißl'schen Zahl gedient hatten, füllte sie auf 150 ccm auf, sättigte mit Silbersulfat (0,7 g) und filtrierte nach einiger Zeit. Zu 100 ccm des Filtrates wurden 10 ccm einer Schwefelsäure (35 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechend) zugesetzt und bis auf 5 ccm abdestilliert, wodurch die ganze Menge der flüchtigen Säuren in das Destillat übergeht. Aus dem Titer desselben läßt sich die Kirschner'sche Zahl oder, richtiger gesagt, eine damit proportionale, meiner obigen Definition entsprechende Zahl berechnen.

Tabelle X.

Bezeichnung der Konstanten		Reines Kokosfett	Butterfett mit 50% Kokosfett	Butterfett mit 25% Kokosfett	Butterfett mit 10% Kokosfett	Reines Butterfett
Reichert-Meißl'sche Zahl	gefunden .	6,8	18,2	22,6	24,8	25,7
	berechnet .	—	16,2	21,0	23,8	—
Polenske'sche Zahl	gefunden .	12,7	6,1	3,4	2,6	2,2
	berechnet .	—	7,5	4,8	3,3	—
Kirschner'sche Zahl	gefunden .	2,0	11,4	16,1	19,0	21,6
	berechnet .	—	11,8	16,7	19,6	—
R.M.Z. — (V.Z. — 200)		—49,2	—22,4	—10,5	—2,7	+1,7

Diese Tabelle zeigt, daß man in Mischungen von Kokosfett mit anderen Fetten, wie es aus den früheren Ergebnissen folgen mußte, höhere Reichert-Meißl'sche Zahlen findet, als man nach der gewöhnlichen Rechnungsweise erhält. Wenn man, wie wir dies getan haben, für die Bestimmungen möglichst genau 5 g der Fettmischung abwägt, so verwendet man in den drei Fällen 2,5, 1,25 und 0,5 g Kokosfett, und es ist deshalb für dieses Fett mit der Reichert-Meißl'schen Zahl von ungefähr 11 bezw. 16 und 21 zu rechnen. In Wirklichkeit erhält man die gefundenen Reichert-Meißl'schen Zahlen, wenn man mit 10,7, 13,8 und 16,7 rechnet. Theorie und Praxis stimmen also in dem ersten Falle fast vollständig überein. Im zweiten und dritten Fall muß man sich dagegen einer etwas kleineren Reichert-Meißl'schen Zahl bedienen als man findet, wenn man Kokosfett für sich allein behandelt. Der Grund dieser Erscheinung ist leicht zu verstehen, denn die hohe Reichert-Meißl'sche Zahl rührt im letzteren Fall nicht nur von der Auflösung der ganzen Menge überdestillierter Kaprylsäure im Wasser des Destillates, sondern auch von der geringen Dicke der Schicht der nichtflüchtigen Fettsäuren her, was ein leichteres Entweichen der flüchtigen Säuren zur Folge hat. Ist dagegen die kleine Menge Kokosfett mit einer größeren Menge Butterfett vermischt, so ist nur die erstere Ursache der Erhöhung der Reichert-Meißl'schen Zahl vorhanden. Die gleichen Verhältnisse machen sich gegenüber der Polenske'schen Zahl geltend. Diese erfährt eine der Vergrößerung der Reichert-Meißl'schen Zahl entsprechende Ver-

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 65.

minderung, steigt dagegen nicht mit abnehmender Menge Kokosfett, wie es der Fall ist, wenn dieses Fett allein vorliegt, denn die Dicke der Schicht der nichtflüchtigen Fettsäuren bleibt in den Mischungen fast unverändert.

Gehen wir den umgekehrten Weg und berechnen wir in gewöhnlicher Weise aus den gefundenen Reichert-Meißl'schen Zahlen oder Polenske'schen Zahlen, wieviel Kokosfett unsere Mischungen enthalten, so finden wir statt 50, 25 und 10 % nur 40, 16 und 5 %, und führt man die Berechnungen nach den von Polenske angegebenen Regeln aus (die den Reichert-Meißl'schen Zahlen 18,2, 22,6 und 24,8 entsprechenden, höchst zulässigen Polenske'schen Zahlen sind 1,7 bezw. 2,1 und 2,3), so findet man 44, 13 und 3 % Kokosfett. Die letzteren Zahlen stimmen erstaunlich gut mit den auf die andere Weise berechneten überein, aber leider nicht mit den wirklichen; in einem Fall beträgt der Fehler sogar 12 %. Nichtsdestoweniger ist der Vergleich der Reichert-Meißl'schen Zahl mit der Polenske'schen Zahl — in Anbetracht der großen Schwankungen, welchen die Zusammensetzung des Butterfettes unterworfen ist, und des großen Spielraums, den man deshalb bei allen Methoden den Grenzzahlen geben muß — als ein gutes Verfahren zur Bestimmung der Menge des Kokosfettes in Butter anzusehen, um so eher als es sich durch Einfachheit auszeichnet. Diese Eigenschaft besitzt auch die „Differenz"-Methode, „R.M.Z. — (V.Z — 200)," die bei gröberen Fälschungen auf die Spur führen kann.

Die Bestimmung der Kirschner'schen Zahl erfordert doppelt so viele Manipulationen als die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Polenske'schen Zahl, weshalb die analytischen Fehler auch doppelt so groß werden können. Dieses dürfte der einzige Grund sein, weshalb die gefundenen Kirschner'schen Zahlen mit den berechneten nicht ganz genau übereinstimmen, indem die Berechnung dieser Zahlen im Gegensatz zu derjenigen der Reichert-Meißl'schen Zahlen und der Polenske'schen Zahlen von der Menge des beigemischten Kokosfettes nicht beeinflußt wird. Um dies besser zu verstehen, müssen wir zuerst einen Blick auf die folgende Tabelle werfen, in welcher die Menge der in den aus unseren Fettmischungen hergestellten Reichert-Meißl'schen Destillaten in Lösung gegangenen flüchtigen Säuren aufgeführt sind.

Tabelle XI.

Bestandteile		Reines Kokosfett	Butterfett mit			Reines Butterfett
			50 % Kokosfett	25 % Kokosfett	10 % Kokosfett	
Kaprylsäure	gefunden	5,6	5,5	4,4	3,0	1,6
	berechnet	—	3,6	2,6	2,0	—
Kapronsäure (C)	gefunden	1,2	3,8	4,9	5,5	5,8
	berechnet	—	3,5	4,9	5,3	—
Buttersäure (B)	gefunden	0	8,9	13,3	16,3	18,3
	berechnet	—	9,1	13,5	16,4	—
B : C		0	2,3	2,7	3,0	3,3
B + 2,5		(1,6)	11,4	15,8	18,8	20,8

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die gefundenen Mengen Buttersäure und Kapronsäure mit der berechneten fast vollständig übereinstimmen, die gefundene Menge

Kaprylsäure dagegen bedeutend höher als die berechnete ist, und daß deshalb — im Einklang mit unseren früheren Erklärungen — die Erhöhung der gefundenen Reichert-Meißl'schen Zahl lediglich von Kaprylsäure herrührt. Rechnet man für die drei Mischungen mit den Kaprylsäuremengen des Kokosfettes 9,5 bezw. 12,6 und 15,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure, d. h. mit den obenerwähnten richtigen Reichert-Meißl'schen Zahlen nach Abzug der Kapronsäuremenge (1,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure), so bekommt man in der Tat genau die gefundenen Mengen Kaprylsäure. Die Kirschner'sche Zahl ist indessen vom Kaprylsäuregehalt des Reichert-Meißl'schen Destillats unabhängig, indem vor ihrer Bestimmung die Kaprylsäure sowohl als auch die Kapronsäure mit Ausnahme von einer 2,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechenden Menge als Silbersalze entfernt werden. Es geschieht nämlich durch die Ausfällung mit Silbersulfat genau dasselbe wie nach meiner Fällungsmethode mit 3,5 ccm N.-Silbernitratlösung. Wenn deshalb die dazu verwendeten 100 ccm Reichert-Meißl'sches Destillat auf 150 ccm aufgefüllt sind, so bleiben nach der Ausfällung nebst der Buttersäure von Kaprylsäure und Kapronsäure eine 0,3 bezw. 2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Menge in der Lösung, d. h. auf das ganze Reichert-Meißl'sche Destillat berechnet eine $\frac{11}{10} \cdot 2,3 = 2,5$ ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Menge Kapryl- und Kapronsäure. Die Kirschner'sche Zahl ist somit $= B + 2,5$, was sich auch aus der Tabelle XI ergibt. Für Kokosfett ist die Kirschner'sche Zahl natürlich kleiner als 2,5, weil in das Reichert-Meißl'sche Destillat dieses Fettes keine nachweisbare Menge Buttersäure und nur eine 1,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entsprechende Menge Kapronsäure übergehen.

Aus den in der Tabelle VIII aufgeführten Buttersäuregehalten verschiedener Buttersorten läßt sich berechnen, daß die Kirschner'sche Zahl für Butterfett zwischen 17,2 und 26,3 liegt. Nach den Angaben von Kirschner selbst soll sie (freilich indirekt bestimmt) sogar 27 übersteigen können, was wahrscheinlich macht, daß die Schwankungen dieser Zahl ebenso groß sind, wie diejenigen der anderen Konstanten des Butterfettes, und daß sie somit für sich allein oder im Verein mit der damit meistens proportionalen Reichert-Meißl'schen Zahl nur bei ganz groben Fälschungen, bei welchen schon einfachere Methoden entscheiden können, Dienste leisten kann.

Um die Methoden von Polenske und Kirschner in das richtige Licht zu stellen, muß indessen hervorgehoben werden, daß die erstere zum Nachweis von Kokosfett, die letztere zum Nachweis von Butterfett dienen soll, und von diesem Gesichtspunkte aus sind beide Methoden im Prinzip gleich vorzüglich, indem die Polenske'sche Zahl ein Maß der im Kokosfett vorherrschenden schwer löslichen flüchtigen Säuren bildet und die Kirschner'sche Zahl nur von der Menge der für Butterfett charakteristischen Buttersäure abhängt. Ohne Zweifel leistet daher die Methode von Kirschner bessere Dienste bei der Bestimmung des Butterfettes neben Kokosfett in Margarine, zu welchem Zwecke sie auch ausgearbeitet worden ist, als zur Bestimmung von Kokosfett in Butter.

Will man sich in der Butteranalyse einer Trennung der flüchtigen Säuren in Form von Silbersalzen bedienen, so muß man auch die letzteren vollständig analysieren, indem man z. B. die von mir beschriebene Methode verwendet; denn nur dadurch läßt sich mehr erreichen als mit den üblichen Schnellmethoden. Wertvoll ist besonders die Bestimmung der im Reichert-Meißl'schen Destillat vorhandenen

gelösten Kaprylsäure. Die „Kaprylsäurezahl" stieg nämlich bei zehn untersuchten Butterproben nie über 1,9 ccm $^1/_{10}$ Normal hinaus; wenn sie deshalb wie in dem Butterfett mit 10 % Kokosfett 3 beträgt, so ist im vorliegenden Fall die Beimischung eines fremden Fettes bewiesen. Es läßt sich in dieser Weise mit Sicherheit weniger als 5 % Kokosfett qualitativ nachweisen, denn, wie bereits erwähnt, steigt die Menge der im Reichert-Meißl'schen Destillat gelösten Kaprylsäure durch den Zusatz von Kokosfett weit über das berechnete hinaus. Derselbe Umstand, der die Veränderungen der Reichert-Meißl'schen Zahl verwischt, macht die Kaprylsäurezahl zu einem sehr empfindlichen Indikator.

Einfacher als die Silbersalz-Methode ist das Duclaux'sche Verfahren, nach welchem das Verhältnis B : C sich feststellen läßt. Dieses Verhältnis hat indessen keinen Wert für den Nachweis von Kokosfett im Butterfett, denn es kann, wie die Tabelle XI zeigt, sogar in Mischungen mit 50 % Kokosfett weit über der bei Naturbutter bis jetzt gefundenen unteren Grenze (1,3) liegen. Die Bestimmung der Menge der Kaprylsäure ist, wie früher betont, nach der Duclaux'schen Methode nicht genau.

Um über die in dieser Arbeit ausführlich erörterten, unberechenbaren Unregelmäßigkeiten der Menge der im Reichert-Meißl'schen Destillat vorkommenden gelösten und ungelösten Fettsäuren hinwegzukommen, muß man für ihre Bestimmung entweder so wenig Fett (z. B. nur 1 g) verwenden, daß die ganze darin enthaltende Menge Kaprylsäure sich in den 110 ccm Wasser lösen kann, oder man muß die Wassermenge des Destillats bedeutend steigern, wie es bei der Destillation mit Wasserdampf geschieht. Beides habe ich versucht und zwar, wie Tabelle XII zeigt, mit gleich gutem Erfolge.

Tabelle XII.

Die Titer sind in ccm $^1/_{10}$ Normal-Säure, auf 5 g Fett berechnet, angegeben.

Bezeichnung der Säuren		Reichert-Meißl'sche Methode bei der Verwendung von 1 g Fett					Destillation mit Wasserdampf, bis 1 Liter übergegangen war				
		Reines Kokosfett	Butterfett mit 50 % Kokosfett	Butterfett mit 25 % Kokosfett	Butterfett mit 10 % Kokosfett	Reines Butterfett	Reines Kokosfett	Butterfett mit 50 % Kokosfett	Butterfett mit 25 % Kokosfett	Butterfett mit 10 % Kokosfett	Reines Butterfett
Gelöste Säuren	gefunden	19,2	24,5	27,5	29,0	30,6	21,9	29,0	31,6	33,0	34,4
	berechnet	—	24,9	27,7	29,4	—	—	28,2	31,3	33,2	—
Ungelöste Säuren	gefunden	34,2	19,4	12,3	8,6	5,7	31,2	19,2	13,0	8,7	6,1
	berechnet	—	20,0	12,8	8,6	—	—	18,7	12,4	8,6	—

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen durchschnittlich nicht größer als sie bei sorgfältig ausgeführten Doppelbestimmungen sein können. Der Titer der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren die „Kaprinsäurezahl" ist jetzt von erhöhtem Interesse, denn nach meinen Untersuchungen scheint diese Zahl für Butterfett stets um 6 und für Kokosfett um 32 zu liegen, woraus folgt, daß sie durch Zusatz von 1 % Kokosfett zu Butterfett um 0,26 steigt, d. h. durch einen Zusatz von 5 % Kokosfett wird die Kaprinsäurezahl der Mischung 1,3 größer als diejenige des reinen Butterfettes, eine Erhöhung, die schon außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Ich nehme daher an, daß man durch die vorge-

schlagenen Abänderungen der Schnellmethoden Ergebnisse erhält, die den Nachweis kleinerer Mengen Kokosfett in Butter erlauben, als es mit diesen Methoden in ihrer ursprünglichen Form der Fall war. Jedoch läßt sich erst ein endgültiges Urteil über den Wert der Abänderungen fällen, wenn die Schwankungen der Kaprinsäurezahl des Butterfettes festgestellt sind.

Der ersteren meiner Methoden ist unbedingt der Vorzug zu geben, denn bei der Innehaltung der von Polenske angegebenen Regeln hat man nur darauf zu achten, daß die in Arbeit genommene Menge Fett nicht mehr als 0,05 g von 1 g abweicht, was mittels geeigneter Pipetten leicht zu erreichen ist. Bei der Destillation mit Wasserdampf dagegen ist, um übereinstimmende Kaprinsäurezahlen zu erhalten, zu beachten, daß der Wasserdampfstrom stets die gleiche Stärke hat, das Volumen der zu destillierenden Flüssigkeit konstant bleibt und das Destillat genau 1 l beträgt. Die Bedeutung des letzteren Faktors ist aus der Tabelle XIII zu ersehen.

Tabelle XIII.

Butterfett mit 50% Kokosfett mit Wasserdampf abdestilliert bis	Titer der gelösten flüchtigen Fettsäuren	Titer der ungelösten flüchtigen Fettsäuren
0,5 Liter übergegangen war	28,1	13,3
1,0 „ „ „	29,0	19,2
1,5 „ „ „	29,3	22,0

Zum Schluß möchte ich noch auf gewisse Vorteile, welche die Verwendung von gleichnamigen Fettkonstanten bietet, aufmerksam machen. Es läßt sich nämlich nicht leugnen, daß, wie diese Konstanten jetzt ausgedrückt werden, die Reichert-Meißl'sche Zahl in Kubikcentimeter $^1/_{10}$ N.-Lauge auf 5 g Fett, die Jodzahl in Gramm Jod auf 100 g Fett, die Verseifungszahl in Milligramm Kalihydrat auf 1 g Fett etc., der Vergleich zwischen denselben und damit die volle Ausnutzung der Analyse sehr erschwert wird. Es scheint mir am natürlichsten, sämtliche Konstanten in der entsprechenden Menge Kubikcentimeter N.-Lauge auf 100 g Fett auszudrücken, so wie man es mit dem Säuregrad der Fette gewöhnlich tut. Zu diesem Zwecke muß man zuerst die Jodzahl auf die entsprechende Ölsäuremenge (Ölsäure hat das Molekulargewicht 282 und die Jodzahl 90) oder, wenn es ein Fett mit anderen ungesättigten Säuren betrifft, auf das Mittel derselben umrechnen, und die Faktoren, mit welchen man die Konstanten zu multiplizieren hat, sind somit für die Reichert-Meißl'sche Zahl und die Polenske'sche Zahl 2, für die Jodzahl $\frac{1000 \cdot 100}{282 \cdot 90} = \frac{10000}{2538}$ und für die Verseifungszahl $\frac{100}{56}$. Die in dieser Weise umgerechneten Konstanten kann man passend Sättigungs- oder Neutralisationszahlen nennen. Da die jodaddierenden Säuren meistens flüssig und nicht flüchtig sind, kann man die umgerechnete Jodzahl als die Sättigungszahl der flüssigen nichtflüchtigen Säuren bezeichnen. Wenn die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert sind, wodurch fast ihre ganze Menge gewonnen wird, so ist die Gesamtsättigungszahl — (die Sättigungszahlen der flüchtigen Säuren + die Sättigungszahl der flüssigen nichtflüchtigen Säuren) = die Sättigungszahl der festen nichtflüchtigen Säuren. Das natürlichste Maß der Ranzidität

ist die Sättigungszahl der freien Säuren in % der Gesamtsättigungszahl ausgerechnet. Die nachstehende Tabelle XIV dieser Arbeit enthält die Konstanten unserer Mischungen und ihrer Komponenten in der vorgeschlagenen Weise ausgedrückt.

Tabelle XIV.

Sättigungszahl	Reines Kokosfett	Butterfett mit 50% Kokosfett	Butterfett mit 25% Kokosfett	Butterfett mit 10% Kokosfett	Reines Butterfett
Der flüssigen flüchtigen Säuren	44	58	63	66	69
Der festen flüchtigen Säuren	62	38	26	17	12
Der flüssigen nichtflüchtigen Säuren . .	30	77	101	114	123
Der festen nichtflüchtigen Säuren . . .	321	257	226	209	196
Der sämtlichen Säuren	457	430	416	406	400

Wie man sieht, unterscheidet Kokosfett sich von Butterfett durch eine viel höhere Sättigungszahl der festen nichtflüchtigen Fettsäuren.

Über das Jörgensen'sche Verfahren der Borsäurebestimmung.

Von

A. Beythien.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Einige neuere Veröffentlichungen lassen deutlich erkennen, daß hinsichtlich der chemischen Vorgänge bei der acidimetrischen Bestimmung der Borsäure, besonders in bezug auf den Einfluß der Phosphorsäure eine gewisse Unklarheit besteht, und geben mir Veranlassung, eine in Gemeinschaft mit Hempel verfaßte Arbeit[1]) über das genannte Verfahren in die Erinnerung der Fachgenossen zurückzurufen.

Wir haben damals an der Hand einer größeren Reihe von Versuchen gezeigt, daß die Titration reiner Borsäure nach Zusatz von Glycerin unter Anwendung von Phenolphtalein als einzigem Indikator außerordentlich scharfe Ergebnisse liefert, und wir haben gleichzeitig erwiesen, daß dieses Verfahren ohne jede Abänderung auf die Untersuchung von Fleisch übertragen werden kann. Denn die im letzteren Falle beobachteten Fehlergrenzen von —5,44 bis +0,96 % erscheinen im Hinblick auf die zahlreichen Manipulationen des Eintrocknens mit Basen, der schwierigen Veraschung etc. unbeachtlich und unvermeidlich und sind jedenfalls nicht auf prinzipielle Mängel des Verfahrens zurückzuführen.

Die erlangten Ergebnisse wurden zwei Jahre später durch H. Lührig[2]) in außerordentlich sorgfältigen Untersuchungen nach jeder Richtung hin bestätigt, und als äußerste Fehler Abweichungen von —6,0 bis +3,3 % ermittelt. Auch Lührig

---

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 842.

[2]) Pharm. Centralhalle 1901, 42, 50.

vermochte die Anwendbarkeit des Verfahrens für Fleisch überzeugend darzutun und insbesondere die Annahme eines störenden Einflusses von Phosphorsäure zu widerlegen.

Trotzdem bürgerte sich auf Grund scheinbar entgegengesetzter Ergebnisse anderer Autoren, in erster Linie von L. de Koningh, B. Fischer und Polenske vielfach die Besorgnis ein, daß das Verfahren bei Anwesenheit von Phosphorsäure zu falschen Ergebnissen führe, und letztere daher vor der Titration entfernt werden müsse. In Wirklichkeit, wenigstens was unsere und Lührig's Arbeitsweise anbetrifft, ohne Grund, da der Widerspruch in den Befunden der beiden Gruppen von Chemikern nur ein scheinbarer ist und lediglich auf der Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen beruht.

Daß die Phosphorsäure sich nicht, wie an einer Stelle in der Literatur angegeben ist, gegen Methylorange und Phenolphtalein der Borsäure ähnlich verhält, und daß nicht hierin die Ursache der Abweichungen liegt, kann man auf einfache Weise zeigen, indem man eine mit Methylorange versetzte Phosphorsäurelösung mit Alkali genau neutralisiert und darauf Glycerin hinzufügt. Eine saure Reaktion wird dadurch in keinem Falle hervorgerufen, und ebensowenig verbraucht eine gegen Phenolphtalein neutrale Lösung von Phosphaten nach Zusatz von Glycerin weiteres Alkali.

Die abweichenden Ergebnisse von Fischer, Polenske und den übrigen Autoren müssen also eine andere Ursache haben, und es liegt auf der Hand, daß sie, wie auch K. Windisch[1]) vor kurzem überzeugend ausgeführt hat, durch die Verwendung zweier verschiedener Indikatoren herbeigeführt worden sind. Die Phosphorsäure verbraucht zur Neutralisation gegen Methylorange nur halb so viel Alkali wie gegen Phenolphtalein, eine Tatsache, welche zwar hinreichend bekannt sein dürfte, aber anscheinend in Vergessenheit geraten ist und daher durch folgende kleine Versuchsreihe nochmals belegt werden mag:

Angewendete Phosphorsäure (H_3PO_4)	Verbrauch an ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge	
	Methylorange	Phenolphtalein
1. 0,14833 g	2,92	5,85
2. 0,28665 „	5,82	11,70
3. 0,42999 „	8,75	17,50
4. 0,57330 „	11,70	23,40

Hat man also das Gemisch von Borsäure und Phosphorsäure bis zum Farbenumschlag von Methylorange mit Alkali versetzt und titriert man dann nach dem Zusatz von Glycerin gegen Phenolphtalein weiter, so wird noch soviel Alkali zur Neutralisation der Phosphorsäure verbraucht, als der Bildung des Dialkaliphosphates entspricht, und dieser Betrag wird fälschlich als Borsäure in Rechnung gesetzt. Jedes Decigramm in der Lösung befindlicher Phosphorsäure (H_3PO_4) bedingt einen Zuvielverbrauch von 2,04 ccm $^1/_2$ N-Lauge, entsprechend einem Fehler von 0,063 g Borsäure.

Aus vorstehenden Darlegungen geht hervor, daß bei Anwendung eines einzigen Indikators, nämlich des Phenolphtaleins, Phosphorsäure ohne jeden Einfluß ist, und daß demnach die entgegengesetzte Angabe von W. Vaubel und E. Bartelt[2]) den Tatsachen nicht entspricht. Ebenso ist aber darauf hinzuweisen, daß bei Anwesenheit zweier Indikatoren — Methylorange und Phenolphtalein — etwa vorhandene Phosphorsäure einen Fehler hervorbringen und daher entfernt werden muß, und daß

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9. 641.

[2]) Chem.-Ztg. 1905, 29, 629.

dementsprechend auch die von Mansfeld in der neuesten Auflage seines Leitfadens für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln gegebene Vorschrift (S. 61) der Berichtigung und Ergänzung bedarf.

Noch ein anderer Punkt, in welchem zur Zeit keine Übereinstimmung herrscht, nämlich die verschiedenen Angaben über den Alkaliverbrauch der Borsäure, erklärt sich in ungezwungener Weise aus den abweichenden Versuchsbedingungen.

Da Methylorange gegen Borsäure in wässeriger Lösung völlig neutral ist, muß eine gegen diesen Indikator eingestellte Lösung nach dem Zusatz von Glycerin und Phenolphtalein noch genau soviel Alkali verbrauchen, wie der theoretischen Zahl 16,13 ccm N.-Lauge für 1 g H_3BO_3 entspricht, im Sinne der Gleichung:

$$H_3BO_3 + NaOH = NaBO_2 + 2H_2O.$$

Dementsprechend hat B. Fischer durch den praktischen Versuch tatsächlich 16,16 ccm gefunden, und auch Polenske und de Koningh wenden mit Recht den Titer 16,13 ccm für 1 g Borsäure an.

Ganz anders ist es bei Benutzung von Phenolphtalein allein. Diesem Indikator gegenüber verbraucht Borsäure auch in wässeriger Lösung eine geringe Menge Alkali bis zur beginnenden Rotfärbung. Man titriert also bei der ersten Einstellung vor dem Glycerinzusatz etwas zu weit und darf daher für die Berechnung der Analyse nur den Titer in Anwendung bringen, welcher an reiner Borsäure nach dem Glycerinzusatz ermittelt worden ist. Dieser Titer ist aber für verschiedene Borsäuremengen und wechselnde Konzentrationen nicht völlig konstant, da der Umschlag in wässeriger Lösung von diesen beiden Faktoren ziemlich stark beeinflußt wird. So haben wir denselben bei Anwendung von 50 ccm Borsäurelösung und 25 ccm Glycerin für 0,1 g H_3BO_3 zu 15,75 bis 15,85 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge und für 0,4 g H_3BO_3 zu 12,0 ccm $^1/_2$ N.-Lauge (entsprechend 15,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge für 0,1 g Borsäure) gefunden, während Lührig für 0,1558 g Borsäure in gleicher Konzentration einen Verbrauch von 9,65 ccm $^1/_4$ N.-Lauge (entsprechend 15,48 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge für 0,1 g H_3BO_3) angibt. Man wird also bei den angegebenen Verhältnissen einen Titer von 15,0 bis 15,8 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge für 0,1 g Borsäure als ungefähr richtig annehmen können, im übrigen aber gut tun, die genaue Einstellung selbst auszuführen, da der schwierig zu erkennende Neutralisationspunkt der wässerigen Lösung je nach dem Auge des Beobachters verschiedene Lagen einnehmen wird.

Jedenfalls ist soviel sicher, daß die Anwendung des von Jörgensen angegebenen Mittelwertes von 850 ccm N.-Lauge für 62 g, entsprechend 13,71 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge für 0,1 g Borsäure (H_3BO_3) zu falschen Ergebnissen führen muß. Es geht dies schon daraus hervor, daß die Werte, aus denen Jörgensen den mitgeteilten Durchschnitt gezogen hat, zwischen 15,86 und 18,21 für den Gesamtalkaliverbrauch und zwischen 12,85 und 15,77 für den Alkaliverbrauch nach dem Glycerinzusatz schwanken.

Es könnte überflüssig erscheinen, diese Tatsache, welche offenbar Hönig und Spitz[1]) zur völligen Verwerfung des Jörgensen'schen Verfahrens veranlaßt hat, noch besonders zu betonen, wenn diese falsche Zahl nicht in der oben zitierten Arbeit von Vaubel und Bartell von neuem hervorgeholt worden wäre.

Aus vorstehenden Darlegungen ergeben sich für die titrimetrische Bestimmung der Borsäure folgende Schlußfolgerungen:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1896, 549.

1. Bei Anwendung von Methylorange und Phenolphtalein:
   a) Die Phosphorsäure muß entfernt werden.
   b) Die Berechnung der Borsäure erfolgt mit Hilfe des theoretischen Faktors: 1 ccm Normallauge entspricht 62 mg Borsäure.
2. Bei Anwendung von Phenolphtalein allein:
   a) Die Phosphorsäure braucht nicht entfernt zu werden.
   b) Für die Berechnung ist diejenige Alkalimenge zugrunde zu legen, welche von der in wässeriger Lösung bereits neutralisierten Flüssigkeit nach dem Glycerinzusatz verbraucht wird[1]). Der von jedem Analytiker genauer zu ermittelnde Wert ist von der Menge der vorhandenen Borsäure und der Konzentration der Lösung abhängig und beträgt unter den angegebenen Verhältnissen für 1 ccm Normallauge bei Anwesenheit von:

0,1000 g Borsäure in 50 ccm etwa 63,29 mg H_3BO_3 (Beythien u. Hempel)
0,1558 „ „ „ „ „ „ 64,39 „ „ (Lührig)
0,4000 „ „ „ „ „ „ 66,67 „ „ (Beythien u. Hempel)

   c) Der von Jörgensen angegebene Titer von 73 mg, als Mittelwert von 20 sehr stark abweichenden Bestimmungen, ist zu verwerfen.

Dresden, im Juni 1905.

[1]) Dieser Punkt ist von K. Windisch außer acht gelassen worden.

Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Butter nach Gottlieb.

Von

Dr. Anton Burr.

Mitteilung aus der Versuchsstation für Molkereiwesen in Kiel.

Für die Bestimmung des Fettes in der Milch stehen uns genügend handliche und sichere Verfahren zur Verfügung, bei denen man entweder 1. das Volumen der Fettschicht direkt abliest oder 2. aus dem spezifischen Gewicht oder dem Brechungsindex einer Ätherfett-Lösung den Gehalt an Fett ersieht oder 3. das Fett durch ein Extraktionsmittel der Milch entzieht, dieses verdunstet, und das Fett trocknet und wägt. Unter den letzten Verfahren ist ganz besonders die Gottlieb'sche Fettbestimmung hervorzuheben, die mit bequemer Handlichkeit eine sehr große Genauigkeit verbindet und sowohl für Untersuchung von Rahm, Voll-, Mager- und Buttermilch und Molken auf Fett, als auch zur Bestimmung desselben in Käse[1]) verwendet wird.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Butter, für die bisher nur recht wenige Verfahren im Gebrauch sind, die teilweise ungenaue und nur annähernde Ergebnisse liefern, wie z. B. die Fettbestimmung in Butter nach Gerber, teilweise wohl ganz gute Ergebnisse bringen, aber sehr umständlich sind und zur Ausführung viel Zeit erfordern. Die bekanntesten beruhen auf der Extraktion des Fettes aus der durch

[1]) Vergl. E. Ratzlaff, Milch-Ztg. 1903, 32, 65; diese Zeitschrift 1904, 7, 409.

Trocknen wasserfrei gemachten Butter mit einem Extraktionsmittel, Verdunsten desselben und Wägen des Fettes. Entweder zieht man die bei der Wasserbestimmung in Butter zurückbleibende Masse im Soxhlet'schen Extraktionsapparate durch wasserfreien Äther oder Petroläther aus, oder man entfettet sie auf einem Filter mit genannten Reagentien bis zur Erschöpfung. In beiden Fällen wird das Fett nach Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Die „Vereinbarungen"[1]) geben folgende Anweisung zur Bestimmung des Fettes in der Butter:

1. Indirekt; durch Subtraktion des Gehaltes an (Wasser + Kasein + Milchzucker + Salzen) von 100.

2. Direkt, und zwar:

α) Durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der bei der Bestimmung von (Kasein + Milchzucker + Salzen) erhaltenen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Fettlösung.

β) Oder man verfährt folgendermaßen:

5 g Butter werden in einer Porzellanschale geschmolzen und mit 20 g Gips gemischt, dann 6 Stunden lang bei etwa 100° getrocknet und das nach dem Erkalten erhaltene trockene Pulver mit absolutem Äther im Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung extrahiert.

Duclaux[2]), Hefelmann[3]), Fleischmann[4]) und G. Schüle[5]) bringen Verfahren der Fettbestimmung in Butter in Vorschlag, auf die hier nur verwiesen sei und die ebenfalls umständlich und zeitraubend sind. Dasselbe kann man von dem von dem Italiener Umberto Morini[6]) abgeänderten und vereinfachten Duclaux'schen Verfahren behaupten.

H. Lührig und F. Wiedemann[7]) haben ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasser, Salz und Fett in der Butter beschrieben, nach welchem sie etwa 2—3 g Butter in unten mit einigen Lagen Filtrierpapier geschlossenen und mit entfetteten Papierschnitzeln gefüllten Glashülsen von diesen aufsaugen lassen und nach vierstündigem Trocknen mit wasserfreiem Äther erschöpfen. Das in den „Vereinbarungen" angegebene direkte Verfahren der Fettbestimmung, sowie das von U. Morini verbesserte Duclaux'sche und das von Fleischmann vorgeschlagene Verfahren haben neben ihrer Umständlichkeit auch noch den Nachteil, daß die in Arbeit genommene Buttermenge eine viel zu große ist, sodaß bei dem nachherigen Trocknen des Fettes im Kolben nie der Zeitpunkt mit Sicherheit zu treffen ist, wann eine wirkliche Gewichtskonstanz eintritt, und unter Umständen ein recht langes Trocknen dazu erforderlich ist. Hierdurch tritt oft ein Bräunen des Fettes, bezw. eine Oxydation desselben, mithin eine Gewichtszunahme ein.

A. Hesse[8]) berichtet über ein von ihm angewendetes Verfahren der Fettbe-

---

[1]) „Vereinbarungen" Heft I, S. 95.

[2]) Stohmann, Milch und Molkereiprodukte 1898, S. 687 und Duclaux, Principes de laiterie. Paris, S. 111 und 258.

[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 1896, 35, 101.

[4]) Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft.

[5]) Chem.-Ztg. 1902, 26, 653.

[6]) Staz. sperim. agrar. Ital. 1899, 32, 517; diese Zeitschrift 1900, 3, 643.

[7]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 247.

[8]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 673—675.

stimmung in Butter unter Anwendung des Gottlieb'schen Verfahrens zur Fettbestimmung in Milch.

Zu diesen Ausführungen ist zu bemerken, daß in der Versuchsstation für Molkereiwesen in Kiel schon seit 1900 die Fettbestimmungen in Butter nach Gottlieb ausgeführt werden, wenn auch in etwas anderer Art wie sie Hesse ausführt. Die Abweichungen sind folgende:

1. Hesse verwendet zum Abwägen der Butter kleine gespaltene, dünnwandige Glasröhrchen von etwa 3 cm Länge, streicht diese mit Butter voll, läßt sie in den Röse'schen Cylinder gleiten und gibt soviel heißes Wasser hinzu, bis die Gesamtmenge etwa 10 ccm ausmacht. Nach dem Abkühlen wird dann wie gewöhnlich verfahren. Auch im hiesigen Institute wurden früher kleine, beiderseits offene Glasröhrchen verwendet, von deren Gebrauch ist aber wieder abgesehen worden, da beim Schütteln sehr oft der Boden der Cylinder durchgestoßen wurde; außerdem war das Füllen der Röhrchen ziemlich schwierig.

2. Nach dem hiesigen Verfahren wird nur zweimal, und zwar nach Vorschrift nacheinander, mit Äther und Petroläther aufgefüllt und in zwei verschiedene Kolben abgehebert und gewogen. Zweimaliges Auffüllen ist vollständig genügend, was bei der Besprechung des Verfahrens bewiesen werden wird.

3. Die angewendete Buttermenge ist womöglich noch kleiner als bei Hesse.

4. In der Herstellung der Durchschnittsprobe aus der zur Untersuchung gelangenden Butter wird anders verfahren.

Im Nachstehenden möge eine Besprechung der Anwendung des Gottlieb'schen Verfahrens zur Bestimmung des Butterfettes folgen:

Zwecks Erzielung einer guten Durchschnittsprobe für die Bestimmung von Wasser, Salz oder Fett wird die zur Untersuchung gelangende Butter in ein entsprechend großes Gefäß mit hermetisch schließendem Glasstöpsel gegeben, bei gelinder Wärme geschmolzen und darauf bis zum Erstarren unter öfterem Abkühlen kräftig geschüttelt. Butterfett und Serum werden auf diese Weise aufs innigste gemischt und ist ein Verdunsten von Wasser völlig ausgeschlossen. Die „Vereinbarungen" lassen für die Bestimmung des Wassers, dessen Rückstand sie ja für die Bestimmung des Fettes verwenden, eine Durchschnittsprobe derart nehmen, daß von möglichst vielen Stellen des Stückes mit einem blanken Messer, ohne Anwendung starken Druckes, dünne Scheiben vom ganzen Stück abgetrennt und über den Schalenrand abgestrichen werden. Es ist sehr zweifelhaft, ob auf diese Weise eine vollkommen genügende Durchschnittsprobe gewonnen wird. In vielen Laboratorien wieder wird die Butter in einem Mörser verrieben, wozu sie schon angewärmt werden muß, da die Wassertropfen in der kalten, festen Butter sonst nicht genügend verteilt werden. Man erzielt zwar beim kalten Mischen eine genügende Durchmischung, begünstigt aber gleichzeitig den Wasseraustritt aus der Butter, der um so beträchtlicher wird, je größer die Oberfläche der Butter im Mörser ist und je länger das Verreiben dauert. Außerdem kann noch Wasserverlust dadurch eintreten, daß bei nur geringer unvorsichtiger Handhabung des Pistills oder zu starkem Drücken Wassertropfen aus dem Mörser spritzen. Eine weitere Fehlerquelle bietet das Abwägen der in Arbeit genommenen Menge an der Luft.

Von der wie vorhin erwähnt vorbereiteten Butter werden etwa 3 g in ein bedecktes Wägegläschen gegeben, dasselbe gewogen und eine Spatelspitze voll, etwa 1,0—1,3 g, davon entnommen, und das Gläschen wieder gewogen. Auf diese Weise ist bequem und leicht das Gewicht der angewendeten Buttermenge festzustellen, ohne

daß eine Verdunstung von Wasser möglich ist. Bei einiger Übung kann man ziemlich genau die vorhin erwähnte Buttermenge von etwa 1,0—1,3 g mit einem Spatel aus dem Wägegläschen entnehmen. Die durch Differenzwägung festgestellte Buttermenge spült man nun mit heißem Wasser — es genügen etwa 10 ccm — durch einen kleinen Trichter mit kurzem Hals in einen Röse'schen Cylinder, kühlt ab, füllt mit 1 ccm Ammoniak auf, schüttelt vorsichtig mit aufgesetztem Trichter durch, spült Trichter und Spatel mit 10 ccm Alkohol ab, schüttelt wieder wie vorher und spült schließlich Spatel und Trichter noch mit 25 ccm Äther ab. Weiter verfährt man wie gewöhnlich bei dem Gottlieb'schen Verfahren. Wendet man zuviel Wasser an, so scheidet sich die Ätherfettlösung schwer von der Serumschicht ab und beide Lösungen bleiben zum Teil emulgiert. Ferner muß zwischen Trichterhals und der Wandung des Cylinders ein Drahtende oder dergleichen eingefügt werden, um der Luft freien Abzug aus dem Cylinder zu verschaffen und etwaiges Spritzen der Flüssigkeiten zu vermeiden.

Nach etwa 4-stündigem Stehen ist die Fettlösung vollkommen klar und wird in einen kleinen gewogenen Erlenmeyer-Kolben abgehebert, das Heberrohr mit 25 ccm Äther in den Cylinder hinein abgespült und darauf Petroläther durch dasselbe in den Erlenmeyer-Kolben geblasen, wodurch es vollkommen von anhaftendem Fett befreit wird. Der Cylinder, in dem sich schon 25 ccm Äther — vom Abspülen des Heberrohrers her — befinden, wird wieder geschüttelt, dann 25 ccm Petroläther zugegeben, ungeschüttelt und nach wieder etwa 4-stündigem Stehen die Ätherfettlösung wie vorher in einen zweiten gewogenen Erlenmeyer-Kolben gehebert. Bei der zweiten Abheberung muß man aber die Flüssigkeitsmenge ablesen und daraus und aus der Gewichtszunahme des zweiten Kolbens die wirklich noch im Cylinder befindliche Fettmenge berechnen. Hesse dagegen gibt gleich nach dem ersten Abhebern 50 ccm Äther zu und zieht sofort wieder in denselben Kolben ab, sodann schüttelt er mit einem Gemisch von 25 ccm Äther + 25 ccm Petroläther und hebert die Ätherfettschicht nach dem Klarwerden wieder in denselben Kolben ab. Das dritte Abhebern ist vollständig überflüssig, wenn man, wie vorher angegeben, verfährt. Bei einem Versuch, bei dem zum dritten Male vorschriftsmäßig aufgefüllt und abgehebert war, wurde bei der Wägung erhalten an Fett = 0,0017 und 0,0015 g, während nach der Berechnung aus dem Volumen der zweiten Abheberung 0,0011 und 0,0017 g darin sein sollten, also sehr geringe Differenzen, die auf das Gesamtergebnis nur einen verschwindend geringen Einfluß haben. Die nach diesem Verfahren ausgeführten Fettbestimmungen lieferten folgende Ergebnisse:

Versuch No.	Ergebnisse der Doppelbestimmungen %	Differenz zwischen beiden Bestimmungen %	Versuch No.	Ergebnisse der Doppelbestimmungen %	Differenz zwischen beiden Bestimmungen %
I	84,50; 84,54	0,04	VI	82,30; 82,28	0,02
II	84,74; 84,72	0,02	VII	84,05; 84,05	0
III	83,85; 83,78	0,07	VIII	84,52; 84,50	0,02
IV	85,16; 85,05	0,11	IX	81,86; 81,85	0,01
V	84,22; 84,14	0,12	X	84,92; 84,86	0,06

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, stimmen die Doppelbestimmungen unter sich sehr gut überein. Die größte Differenz beträgt 0,12 %, die mitt-

lere Differenz aus den zehn Bestimmungen 0,047 %, Ergebnisse, mit denen auch ein anspruchsvoller Analytiker zufrieden sein kann. Die Gottlieb'sche Methode der Fettbestimmung in Milch läßt sich, mehr oder weniger modifiziert, mit Vorteil auf sämtliche Erzeugnisse des Molkereibetriebes ausdehnen, wie sie auch schon an vielen milchwirtschaftlichen Versuchsstationen seit Jahren als genauestes und sicherstes Verfahren der Fettbestimmung in Milch u. s. w. angewendet wird. Weibull[1]) machte schon im Jahre 1898 den Vorschlag, das Gottlieb'sche Verfahren als Einheitsmethode für Milchfettbestimmungen einzuführen, ein Vorschlag, dem sich H. Weigmann wenigstens mit bezug auf die Fettbestimmung von Centrifugenmagermilch anschloß, und die Versuchsstation für Molkereiwesen in Kiel hat sich, wie die mitgeteilten Arbeiten erweisen, bemüht, die Anwendung des Gottlieb'schen Verfahrens auch auf die Erzeugnisse der Milch soviel wie möglich auszudehnen.

Hesse empfiehlt sie sogar als Universalmethode für sämtliche Molkereierzeugnisse, eine Ansicht, der man ruhig beistimmen kann.

[1]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 413.

Quantitative Arsenbestimmung für forensisch-chemische Zwecke.

Von

C. Mai.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München[1]).

Als Vorbedingung für den Nachweis und insbesondere für die quantitative Bestimmung des Arsens in Leichenteilen u. s. w. galt bisher die vollkommene Zerstörung der organischen Substanz.

An Verfahren hierzu ist bekanntlich zwar kein Mangel, doch zeichnet sich keines davon durch besondere praktische Brauchbarkeit und Annehmlichkeit in der Ausführung aus; sie sind im Gegenteil alle mehr oder weniger umständlich und zeitraubend, oder sonstwie nicht einwandfrei.

Am meisten benutzt wird wohl die Einwirkung von naszierendem Chlor aus Salzsäure und Kaliumchlorat nach v. Babo-Fresenius, ein Verfahren, dem indessen verschiedene Mängel anhaften; einmal sind zur Zerstörung größerer Materialmengen, wie sie in der gerichtlichen Praxis meist vorliegen, sehr große Mengen Salzsäure und Kaliumchlorat erforderlich, sodaß die Flüssigkeiten sich öfters in einen Krystallbrei von Chlorkalium verwandeln und andererseits ist das Arbeiten damit überhaupt nicht gerade zu den angenehmen Operationen zu rechnen und die entweichenden Mengen freien Chlors erfordern eine außerordentlich gut wirkende Abzugsvorrichtung.

Ein weiter vielfach geübtes Verfahren beruht auf der Anwendung von Salpetersäure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure; auch hierbei sind zur völligen Zer-

[1]) Die Mitteilung war auf der am 2. und 3. Juni d. J. in Dresden stattgehabten Versammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zum Vortrag bestimmt, der leider damals ausfallen mußte.

störung von nur einigermaßen großen Materialmengen und namentlich von fetthaltigen Geweben sehr große Säuremengen, eine verhältnismäßig sehr lange Einwirkungsdauer und eine sehr wirksame Abzugsvorrichtung zur Bewältigung der Säuredämpfe erforderlich. Das gleiche gilt für die Anwendung von Schwefelsäure, die nach Art des bekannten Kjeldahl-Verfahrens ebenfalls zur Zerstörung der organischen Substanz empfohlen worden ist.

Allen diesen Verfahren gemeinsam ist ferner die Gefahr des Hineingelangens von Arsenspuren in die Untersuchungsgegenstände durch die erforderlichen großen Reagensmengen, und dies um so mehr, als in den wenigsten Fällen die Arbeit mit der Zerstörung der organischen Substanz beendet ist, sondern sich an diese noch weitere Operationen anschließen, wie Fällung mit Schwefelwasserstoff, Lösen des Schwefelwasserstoffniederschlages in Ammoniak, Verschmelzen des Abdampfrückstandes mit Soda und Salpeter u. s. w.

Bei der Ausmittelung des Arsens in gerichtlichen Fällen sollte prinzipiell darauf gesehen werden, mit möglichst wenigen und einfachen Operationen und vor allem mit geringen Reagensmengen auszukommen und insbesondere auch nur solche Reagentien zu verwenden, die sich mit Sicherheit verhältnismäßig leicht arsenfrei erhalten lassen.

Wie schon früher mitgeteilt wurde[1]), ist es beim qualitativen Arsennachweis nicht unbedingt erforderlich, die Oxydation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz, der namentlich das Fett den größten Widerstand entgegensetzt, zu treiben. Es zeigte sich nun, daß auch zur quantitativen Bestimmung des Arsens die völlige Zerstörung der organischen Substanz umgangen werden kann.

Zuerst wurde versucht, das Arsen aus den Untersuchungsobjekten, wie sie in der Praxis gewöhnlich vorliegen, also Magen, Darm, Muskeln, den großen Drüsen Leber, Nieren, Milz u. s. w. durch direkte Destillation mit Salzsäure als Trichlorid zu verflüchtigen. Das Ziel ist aber auf diesem Wege nicht zu erreichen; auch dann nicht, wenn der Masse Eisenchlorid zugesetzt oder Schwefelsäure in das Destillationsgefäß getropft wird. Das Destillat ist unter diesen Umständen nämlich immer durch organische Substanz mehr oder weniger braun gefärbt und an seiner Oberfläche findet sich je nach der schon mehr oder weniger weit vorgeschrittenen Fäulnis der zu untersuchenden Massen eine größere oder geringere ölige Schicht. Das Arsen geht nur sehr unvollständig dabei über.

Leicht und vollständig gelingt dagegen die Abscheidung des Arsens, wenn man die organische Substanz bis zur Entstehung einer harten Kohle zerstört und diese dann der Destillation mit Salzsäure unterwirft.

Zu diesem Zwecke werden die entsprechend zerkleinerten Massen zunächst durch Eintrocknen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade von der Flüssigkeit, gewöhnlich Weingeist, worin sie zur Untersuchung eingesandt werden, befreit, nötigenfalls nochmals zerkleinert und dann unter Zusatz von etwa dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure, die mit 5% Schwefelsäure versetzt ist, in der gleichen Schale bis zur völligen Verflüssigung, die verhältnismäßig sehr schnell eintritt, im Wasserbade erwärmt. Darauf bringt man die Flüssigkeit, je nach ihrer Menge auf einmal, oder in mehreren Portionen nacheinander in eine kleinere Porzellanschale und erhitzt darin

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1106.

zuerst im Sandbade und schließlich auf freiem Feuer solange, bis alle Säure verschwunden und eine harte, glasige Kohle entstanden ist, die sich leicht aus der Schale entfernen und in Pulver verwandeln läßt. Dieses gibt man nun mit dem 5 – 6-fachen Gewicht Salzsäure (1,19) in einen Rundkolben aus Jenaer Glas und destilliert über freiem Feuer etwa $^1/_4$—$^1/_8$ des Volumes unter Benutzung eines gutwirkenden Kühlers ab. Man kann dann sicher sein, daß alles Arsen als Trichlorid in die Vorlage übergegangen ist. Der Zusatz eines Reduktionsmittels ist dabei unnötig, da wie früher schon gezeigt wurde [1]), das Arsenpentoxyd durch Kohle und Salzsäure leicht zu Trioxyd reduziert und als Trichlorid verflüchtigt wird. Das Destillat versetzt man mit etwa $^1/_4$ Raumteil rauchender Salpetersäure, engt das Gemisch in einem kleinen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade nach und nach bis fast zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand vorsichtig mit etwas Schwefelsäure bis zum Auftreten starker Nebel. Der Schaleninhalt wird schließlich nach entsprechendem Verdünnen und Nachspülen mit Wasser in den Hahntrichter des von C. Mai und H. Hurt [2]) beschriebenen Apparates gebracht und hierin die Bestimmung des Arsens vollendet.

Ein Meerschweinchen von 0,320 kg Gewicht erhielt morgens 8 Uhr 1 cg Arsentrioxyd als wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit der Schlundsonde; um 12 Uhr war es, obwohl sehr matt, noch nicht eingegangen und wurde durch Zertrümmern des Schädels getötet. Nach dreitägigem Liegen an der Luft wurde es dann in der beschriebenen Weise behandelt; die schließlich erhaltene schwefelsauere Lösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt und davon 10 ccm = 0,2 mg As_2O_3 elektrolysiert, wobei 0,182 mg As_2O_3 wiedergefunden wurden.

Auch in einer Reihe von praktischen Fällen wurde die Brauchbarkeit des Verfahrens erprobt, als dessen Hauptvorteil neben der Einfachheit in der Ausführung die Beschränkung der sonst erforderlichen großen Zahl der Reagentien auf nur drei anzusehen sein dürfte.

Die erwähnte elektrolytische Arsenbestimmungsweise hat sich bisher in der Praxis gleichfalls durchaus bewährt und es hat sich kein Anlaß zu irgend einer Abänderung ergeben.

Es zeigte sich, daß die Gegenwart von Saccharose und Invertzucker, Oxal-, Essig- und Weinsäure im Kathodenraum die Bestimmung in keiner Weise beeinflußt. Ebenso beeinträchtigen kleine Mengen Salzsäure das Ergebnis nicht, dagegen sind größere Mengen Salzsäure im Kathodenraum zu vermeiden. Unbedingt abwesend sein müssen aber Oxydationsmittel, namentlich Salpetersäure, da schon durch Spuren davon die erhaltenen Zahlen bedeutend erniedrigt werden.

Harn darf, wie früher schon erwähnt, nicht direkt elektrolysiert werden, da auch bei Abwesenheit von Arsen Reduktion der Silberlösung dabei eintritt; er ist vielmehr vorher unter Zusatz von rauchender Salpetersäure einzudampfen, der Rückstand bis zum Auftreten von Nebeln mit Schwefelsäure zu erhitzen und nach der Verdünnung mit Wasser in den Kathodenraum zu bringen.

Herrn cand. chem. J. Filchner möchte ich für die bei Ausführung der Versuche geleistete wertvolle Unterstützung auch an dieser Stelle bestens danken.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 1603.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 193.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

L. Hugounenq: Über ein aus Fischrogen ausgezogenes Albumin; chemischer Vergleich von geschlechtlichen Produkten bei derselben Spezies. (Compt. rend. 1904, **138**, 1062—1064.) — Aus Heringsrogen wurde erhalten (auf aschefreie Trockensubstanz bezogen) Lecithine 6,53 %, Fett 10,53 %, Keratin 2,27 %, Proteinkörper 81,47 %. Das Albumin wurde dargestellt durch Ausziehen der Substanz mit verschiedenen Lösungsmitteln, Auflösen des Rückstandes in sehr verdünnter Sodalösung, Fällen mit Salzsäure. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung wurde der Rückstand durch Dialysieren und Fällen mit Alkohol gereinigt. Dies Clupeovin genannte Albumin gibt alle Eiweißreaktionen. Von dem Vitellin des Hühnereies unterscheidet es sich besonders durch einen höheren Kohlenstoffgehalt, vom Heringssperma durch schwache Acidität, komplexe Zusammensetzung und die Fähigkeit, zahlreiche Amidosäuren zu liefern. Das Heringssperma liefert dagegen nach Kossel ein Protamin, das Clupein, von verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung, welches durch Hydrolyse in Arginin (82,2 %), Serin und Amidovaleriansäure gespalten wird. Der Vergleich der Geschlechtsprodukte des männlichen und weiblichen Herings ergibt also neben den beiden gemeinsamen Produkten, Lecithine, Fett und Salze nachstehende unterscheidende: für das Sperma Nukleoalbumin und Protamin, für den Rogen ein komplexes, schwach saures, dem Vitellin der Vogeleier nahestehendes Albumin. Bei der Spaltung des Rogenalbumins und des Spermaprotamins entsteht dasselbe rechtsdrehende Arginin. *G. Sonntag.*

J. Galimard: Über ein aus den Froscheiern gewonnenes Albumin. (Compt. rend. 1904, **138**, 1354—1355.) — Verf. behandelte getrocknete und zerriebene Froscheier mit verschiedenen Lösungsmitteln. Beim Behandeln mit Äther gingen Fette und Lecithine in diesen über, während eine Masse zurückblieb, die in reinem Wasser unlöslich war. Diese wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung des so erhaltenen Produktes wurde es mit ammoniakalischem Wasser behandelt und das Ammoniak darauf durch Kochen verjagt. Nach dem Erkalten wurde die neutrale Lösung mit 93 %-igem Alkohol versetzt, wodurch der Körper wieder ausfiel. Das so gewonnene Präparat zeigte alle Reaktionen der Eiweißkörper, entwickelte beim Erhitzen mit Natronlauge kein Ammoniak, war in Wasser unlöslich, löste sich dagegen in verdünnten Alkalien. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung: Kohlenstoff 53,61 %, Wasserstoff 7,79 %, Stickstoff 15,32 %, Sauerstoff 24,27 %, Schwefel: Spuren. Als Spaltungsprodukte dieses Eiweißkörpers wurden beim Erhitzen mit 30 %-iger Schwefelsäure gefunden: Arginin 1,06 %, Lysin 0,29 %, Histidin 1,14 %, Tyrosin 1,03 %, Leucin 13,20 %, Amidosäuren und Humuskörper 73,28 %. Verf. nennt diesen aus Froscheiern gewonnenen Eiweißkörper Ranovin. Er unterscheidet sich von dem aus Heringseiern durch Hugounenq (vergl. vorstehendes Referat) gewonnenen durch seinen Gehalt an Stickstoff, Histidin und Amidosäuren. *Max Müller.*

Leopold Moll: Über die künstliche Umwandlung von Albumin in Globulin. (Beitr. chem. Physiol. und Pathol. 4, 563—577.) — Verf. erhitzte natives Blutserum eine Stunde hindurch auf 60° und fand, daß dabei eine nicht unbeträchtliche größere Menge Globulin als Alkalialbumin gebildet wurde. Nach mancherlei Versuchen konnte Verf. aus krystallisiertem Serumalbumin künstlich Globulin, und zwar am besten nach folgendem Verfahren darstellen: Zu einer 1—3 %-igen Auflösung des Eiweißkörpers setzt man die gleiche Menge $^1/_{66}$ N.-Natriumkarbonat (0,795 g im Liter) und erwärmt eine Stunde hindurch auf 60°. Durch Halbsättigung mit

Ammoniumsulfat erhält man dann einen Niederschlag, der die Eigenschaften des natürlichen Serumglobulins zeigt und sich wie dieses in die Fraktionen Eu- und Pseudoglobulin zerlegen läßt. Wenn man darauf die Lösung des letzteren in sehr verdünnter Kochsalzlösung wiederum 1 Stunde lang bei 60° mit Sodalösung von oben genannter Stärke behandelt, so geht dabei Pseudoglobulin in Euglobulin über. Dasselbe geschieht auch beim direkten Isolieren des Pseudoglobulins aus genuinem Serum. Hervorzuheben ist ferner noch, daß der Schwefelgehalt der natürlichen und künstlichen Globuline identisch ist. — Verf. hat dann noch Versuche in gleicher Richtung bei niederer Temperatur (37°) angestellt und dabei eine künstliche Bildung von Globulin aus Albumin niemals feststellen können. Dieser Umwandlungsprozeß ist eine Funktion der Hydroxylionen, die mit der Größe der Dissoziation schwankt, von organischen Basen gefördert, von Neutralsalzen (z. B. Ammoniumsalzen) dagegen gehemmt wird. Auch Nichtelektrolyte üben einen Einfluß auf die künstliche Globulinbildung aus, so wirkt z. B. Zucker hemmend, Harnstoff dagegen befördernd auf die Umwandlung ein. Eine Erklärung für diese letztere Tatsache vermag Verf. noch nicht anzugeben. *Max Müller.*

Leo Langstein: Die Kohlenhydrate des Serumglobulins. (Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 453—463.) — Verf. konnte durch vorliegende Arbeit feststellen, daß sich aus Serumglobulin sowohl durch Spaltung mit Wasser nach K. H. Mörner (Zentralbl. f. Physiol. **7**, 581), als auch durch Spaltung mit Kalilauge und Baryt eine Substanz darstellen läßt, die die größte Ähnlichkeit mit dem aus anderen Eiweißkörpern dargestellten Polysacharid insbesondere dem Albamin von S. Fränkel (Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch., mathem.-naturw. Klasse, Bd. 107, 1. Abt. IIb) zeigt. Es unterscheidet sich jedoch von diesem durch den negativen Ausfall der Ehrlich'schen Reaktion mit Dimethylamidobenzaldehyd. Ein Spaltungsprodukt von ihm ist Glucosamin. Man kann deshalb annehmen, daß die Glucosaminkomponente anders gebunden ist als in den Mucinen und Mukoiden. — Die vom Verf. in einer früheren Arbeit aufgefundene Tatsache, daß im Globulin gebundener Traubenzucker enthalten sei, ist in neuerer Zeit von mehreren Forschern bestätigt worden. Verf. hält es nunmehr für sehr leicht möglich, daß der Zucker des Blutglobulins in keiner festeren Bindung vorhanden ist, als das Krystallwasser in Salzen, man hätte mithin im Globulinzucker nicht einen integrierenden Bestandteil des Eiweißmoleküls, sondern „fest gebundenen Blutzucker" zu sehen. *Max Müller.*

B. Posner und **W. Gies:** Verdaulichkeit von Bindegewebsmukoiden in Pepsinsalzsäure. (Amer. Journ. Physiol. 1904, **11**, 330—350.) — Nach einer geschichtlichen Einleitung teilen Verff. ihre eigenen Untersuchungen mit. Gewaschene Sehnenteile wurden mit halb gesättigtem Kalkwasser nach dem gewöhnlichen Extraktionsverfahren behandelt und der filtrierte Auszug mit 0,2 %-iger Salzsäure versetzt. Der dadurch entstandene mukoide Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Das trockene Sehnenmukoid gleicht im Aussehen trockener Gelatine; es ist hart, biegsam und völlig durchscheinend. Wasser nimmt es reichlich auf und wird, darin untergetaucht, durch Aufquellen bald undurchsichtig; beim Umrühren nimmt es das Aussehen frisch gefällten Mukoids an. Die von den Verff. mit Sehnenmukoid angestellten künstlichen Verdauungsversuche führten zu folgenden Ergebnissen: Bindegewebsmukoide sind in Pepsinsalzsäure verdaulich. Der Verdauungsprozeß geht verhältnismäßig langsam aber fortschreitend vor sich. Eine bedeutende Menge der angewandten Substanz bleibt auch unter den günstigsten zymolytischen Bedingungen unlöslich. Bei allen Versuchen betrug der Rückstand wenigstens 10 % des ursprünglichen Mukoids. Die löslichen Produkte waren Albuminate, primäre und sekundäre Mukoproteosen und Mukopeptone. Die allgemeinen Eigenschaften dieser Körper sind mit denen peptischer Produkte identisch. Die unverdauten Produkte

schienen hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, aus widerstandsfähigen Gemischen von Proteiden und Glukothionsäure zu bestehen. Eine der Chondroitinschwefelsäure ähnliche Glukothionsäure konnte sowohl aus der unverdauten Substanz wie auch aus den Proteosen abgeschieden werden. Die Peptone enthielten die Glukothionsäure nicht. Wenigstens 25 % der unverdaulichen Substanz bestanden aus Verbindungen der Glukothionsäure. Bindegewebsmukoide wurden auch leicht durch Trypsin in alkalischer Lösung verdaut. Tryptophan, Leucin und Tyrosin werden dabei von ihnen in sehr großer Menge erzeugt. *Max Müller.*

H. Struve: Cholin in pflanzlichen und tierischen Geweben. (Liebig's Annalen **330**, 374—379.) — Das Cholin gehört zu den regelmäßigen Bestandteilen aller pflanzlichen und tierischen Gewebe und zwar in verschiedenen Verbindungsarten, die sich durch ihr Verhalten zu Wasser, Äther und Alkohol streng voneinander unterscheiden lassen. Man kann folgende drei Gruppen des Cholinvorkommens aufstellen: A. Cholinverbindungen, leicht löslich in Äther: Lecithin; B. Cholinverbindungen, löslich in Wasser; C. Cholinverbindungen mit Proteiden. A. Cholinverbindungen, in Äther löslich: Lecithin. Zu ihrem Nachweis dampft man Ätherauszüge aus organischen Substanzen ab, digeriert die öl- oder fettartigen Rückstände mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Nach dem Erkalten wird die saure Lösung abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand mit Alkohol (97°) ausgezogen, die Lösungen wieder abgedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, verdunstet und mit einem Tropfen des Florence'schen Reagenzes versetzt. Zeigen sich nach einiger Zeit die charakteristischen Jodcholin-Krystalle, so ist der Nachweis als geführt zu betrachten. B. Cholinverbindungen, leicht löslich in Wasser. Diese Verbindungen sind am leichtesten nachzuweisen, indem man die betreffenden Proben auf ein Objektivglas gibt, abdampft und dann wie oben angegeben mit dem Reagenz prüft. Das Vorkommen dieser Cholinverbindungen ist ein überaus verbreitetes in der organischen Natur. Am bekanntesten ist das Vorkommen dieser Cholinverbindungen in der Samenflüssigkeit. C. Cholinverbindungen mit Proteiden, die in Äther, Wasser und Alkohol unlöslich sind. Man entfernt zunächst die beiden anderen Arten von Cholinverbindungen nach A und B und dialysiert den Rückstand mit Hilfe von Äther. Nach Beendigung des osmotischen Vorganges wird der zurückgebliebene Äther verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, um sich zu überzeugen, daß der osmotische Prozeß vollkommen durchgeführt ist. Nach dem Entfernen des Alkohols durch Abdunsten verfährt man am besten wie folgt: Der Rückstand wird in einem Glaskolben mit ammoniakalischem starkem Alkohol übergossen und einige Zeit unter häufigem Umschütteln oder auch gelindem Erwärmen stehen gelassen. Die Cholinverbindung geht vollständig in den Auszug über, der leicht von der unlöslichen Proteinsubstanz abgegossen werden kann. Die Prüfung auf das Vorhandensein oder Fehlen von Cholin erfolgt dann in der oben angegebenen Weise. Nach diesem Verfahren hat Verf. die verschiedensten tierischen und pflanzlichen Substanzen auf das Vorkommen der drei Arten von Cholinverbindungen untersucht. Er ist dabei zu folgenden Schlußfolgerungen gelangt: 1. Überall, wo die Zellennatur eines organischen Gebildes nachgewiesen werden kann, enthält das Protoplasma — der lebendige Saft der Zelle — Cholin, und zwar meistens in allen drei genannten Verbindungsformen. Nur in einzelnen Fällen fehlt die Cholinverbindung A. 2. So beständig das Cholin sich verschiedenen chemischen Reaktionen gegenüber zeigt, so leicht zersetzbar ist es durch jeden Entwickelungsprozeß von Mikroorganismen (Pilzen). Der Cholingehalt derartiger Lösungen verschwindet vollständig, um als neu gebildet in den Mikroorganismen wieder aufzutreten. 3. Bestimmte Krankheiten charakterisieren sich durch starke Zellenwucherungen und, als Folge davon,

durch starke Ausscheidungen von Cholin, eine Erscheinung, die in diagnostischer Beziehung von Bedeutung werden kann. 4. Ein tierischer Organismus in normalem Zustand scheidet kein Cholin aus. 5. Zur Bildung von Cholin bezw. Lezithin ist die Gegenwart von Phosphor oder Phosphorsäure nicht unbedingt nötig. Die Phosphorsäure kann durch Borsäure vertreten werden. *Max Müller.*

H. P. Barendrecht: Enzymwirkung. (Zeitschr. physik. Chem. 1904, **49**, 456—482.) — Einige allgemeine Eigentümlichkeiten der bis jetzt untersuchten Enzymwirkungen hatten Verf. zu der Hypothese geführt, daß die Enzyme ihre katalytische Wirkung durch Strahlung ausüben könnten. Bei der experimentellen Ausarbeitung erwies sich nun diese Hypothese als durchaus fruchtbar. Aus den interessanten Ausführungen und Versuchen des Verf's. sei folgendes hervorgehoben: Die katalytische Wirkung der Enzyme ist verschieden von der der Säuren. Bereits Barth (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1878, **11**, 474) fand aber bei niederem Rohrzuckergehalt Übereinstimmung mit der Säureinversion. Bei sehr geringer Saccharose-Konzentration befolgt die Enzyminversion das gleiche Gesetz wie die Säureinversion. Bei steigendem Saccharosegehalt ist die Wirkung derselben Invertinmenge nicht mehr proportional der Konzentration. Dieses eigentümliche Verhalten wird nun erklärt durch die Hypothese, daß die Enzyme durch Strahlung ihre spezifische Wirkung ausüben. Verf. erklärt dieses an folgendem Beispiel: Man denke sich nebeneinander zwei Saccharoselösungen, die eine von 20%, die andere von 10%. In der Lösung von 20% wird die Strahlung rings um jedes Enzymteilchen relativ bald von den umgebenden Saccharosemolekülen absorbiert sein; in der 10%-igen Lösung wird die Sphäre, über welche die Enzymwirkung sich ausbreiten kann, viel größer sein. Solange die Lösung genügend konzentriert ist, um alle von einem Enzymteilchen ausgehende Strahlung am Ende doch durch ein Zuckermolekül zu absorbieren, bevor der Abstand soweit geworden ist, daß die Strahlungsintensität nicht mehr genügt, um die Umsetzung zustande zu bringen, wird ein Enzymteilchen auch immer dieselbe Wirkung ausüben. Versuche des Verf's. ergaben, daß die Inversion von Saccharose durch Invertin, welches aus sorgfältig getrockneter Hefe erhalten worden war, ebensoviel verzögert wird durch Glykose, wie durch Fruktose und Invertzucker. Weiter wurde festgestellt, daß eine andere Hexose, z. B. Galaktose, sogar die Inversion vielmehr verzögert als die Spaltungsprodukte von Saccharose selbst. Es ergab sich sogar, daß allgemein die anderen Hexosen die Umsetzungsgeschwindigkeit genau doppelt soviel herabsetzen, wie Glykose oder Fruktose. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß bei der Inversion der Saccharose die Erscheinungen sich verhalten, als ob von einem Invertinteilchen zwei Strahlungen in gleichen Mengen ausgehen, welche Verf. Glykose- und Fruktosestrahlung nennen will. Jede Strahlung für sich ist imstande, ein Saccharose-Molekül zu invertieren, die Glykosestrahlung wird nur von Glykose nicht, von Fruktose aber wohl absorbiert; die Fruktosestrahlung umgekehrt wird nur von Glykose und nicht von Fruktose absorbiert. In Übereinstimmung damit absorbiert jede andere Hexose nun auch beide Strahlungen. Man kann das Invertin also auffassen als einen Eiweißkörper mit Glykose- und Fruktosegruppen in einem besonderen, strahlenden Zustand. Es war nun zu erwarten, daß außer den Hexosen auch alle indifferent reagierenden Substanzen wie z. B. Harnstoff, Mannit, Erythrit, Dulcit, Salizin etc. verzögernd auf die Inversion einwirken würden, was auch tatsächlich aus den Versuchen des Verf's. hervorging. Aus den angestellten Versuchen ist zu ersehen, daß die Strahlenhypothese mit den gefundenen Zahlen in Übereinstimmung steht. *Max Müller.*

K. Aso: Studien über die Labilität der Enzyme. (Bull. Coll. Agric. Tokio 1904, **6**, 57—75; Chem. Centralbl. 1904, II, 79.) — Um über die chemische Natur der in den Enzymen vermutlich vorhandenen labilen Gruppen Aufklärung zu erhalten, hat Verf. die Einwirkung von Cyan, Salpetriger Säure, Salpetersäure, Hy-

drazin, Methylhydrazin und Hydroxylamin auf verschiedene Enzyme studiert. Hierbei hat sich folgendes ergeben: 1. Die Enzyme werden in stark verdünnten Lösungen durch kleine Mengen von Cyan nicht getötet, ein weiterer wesentlicher Unterschied in dem Verhalten des abunden Protoplasmas und dem der Enzyme. 2. Stark verdünnte Salpetrige Säure schädigt die Wirksamkeit der Enzyme stärker als Salpetersäure in gleicher Verdünnung. 3. Hydrazin, Methylhydrazin und Hydroxylamin zerstören in verdünnten neutralen Lösungen die Aktivität der Enzyme. Dies würde am besten zu erklären sein, wenn die aktiven Gruppen in den Enzymen entweder Aldehyd- oder Ketongruppen wären. Nach Loew können hier lediglich Ketongruppen in Betracht kommen. *Max Müller.*

M. Petit: Einfluß der Acidität auf die Enzyme. (Compt. rend. 1904 **138**, 1003—1004.) — Im allgemeinen nimmt man an, daß die Gerste ein Enzym enthält, welches das Stärkemehl zu verzuckern imstande ist, dasselbe jedoch nur bei der Keimung löslich machen kann. Verf. hat nun durch Untersuchungen feststellen können, daß auch durch Anwendung von Säure die Stärke löslich gemacht werden kann. Destilliertes Wasser sowie Milchsäurelösungen von 0,2, 0,49 und 0,98 °/oo Milchsäure wurden mit Gerstenmehl zusammengerührt. Verf. gelangte zu folgenden Ergebnissen: Destilliertes Wasser allein vermag wohl Stärke zu verzuckern, aber nicht löslich zu machen. Milchsäurelösungen vom Gehalte 0,2—0,49 °/oo verflüssigen und verzuckern die Stärke, dagegen übt eine Lösung, die 0,98 °/oo Milchsäure enthält, keine Verflüssigung aus und besitzt eine schwächere verzuckernde Kraft als destilliertes Wasser. Im Gegensatz zur allgemeinen Annahme, daß die verzuckernden Enzyme durch geringe Mengen Alkali zerstört werden, konnte Verf. durch seine Untersuchungen zeigen, daß die Enzyme mit den Alkalien Verbindungen eingehen können, welche durch Säure zersetzt werden können, ohne daß die Wirkung der Enzyme dadurch zerstört wird. Versetzte er Gerstenmehl mit der zehnfachen Menge 0,48 °/oo-iger Natronlauge, so gab die abfiltrierte alkalische Lösung nicht die Reaktion nach Schönbein und reagierte auch nicht auf Stärke, fügte man zu der alkalischen Lösung Milchsäure bis zu 0,147 pro Liter, so entstand ein Niederschlag. Die über dem Niederschlage sich befindende Flüssigkeit gab nach dem Filtrieren mit Guajaklösung und Wasserstoffsuperoxyd eine starke blaue Färbung und verflüssigte und verzuckerte Stärke sehr schnell. Verf. glaubt aus seinen Versuchen schließen zu dürfen, daß das verzuckernde Enzym in der Gerste im gebundenen durch Säuren zerlegbaren Zustande vorhanden sei und daß unabhängig von der Keimung eine gewisse Menge Säure das Enzym zur Verflüssigung von Stärke veranlassen kann. *Max Müller.*

M. Petit: Einwirkung der Wärme und der Acidität auf die Amylase. (Compt. rend. 1904, **138**, 1231—1233.) — Behandelt man Malz mit durch Natron alkalisch gemachtem Wasser, so erhält man nach dem Filtrieren eine schwach alkalische Lösung, deren Stärkemehl lösende und verzuckernde Kraft beispielsweise durch sehr geringe Menge Milchsäure vermehrt werden kann. Fügt man die Säure vorsichtig hinzu, so bildet sich allmählich ein Niederschlag, der sich im Überschuß von Säure wieder auflöst. Filtriert man den Niederschlag ab und trocknet ihn im luftleeren Raum, so bräunt er sich stark und löst sich dann nur noch teilweise in Alkalien oder Säuren auf. Filtrierte Lösungen dieses Körpers geben die Schönbein'sche Reaktion und verflüssigen und verzuckern die Stärke. Bewirkt man die Lösung z. B. durch $^1/_{50}$ N.-Natronlauge in Gegenwart von Phenolphtalein, so verschwindet die rote Färbung schnell und man muß neue Mengen Lauge in dem Maße zufügen, als die Substanz sich auflöst. Nach dem Verf. scheint es so, als ob das Natron die Amylase aus ihrer unlöslichen Verbindung mit Milchsäure verdrängt. Läßt man die alkalisch reagierenden Malzauflösungen stehen, so werden sie allmählich durch Bakterienentwickelung sauer. Erhitzt man sie im kochenden Wasserbade, so bildet sich kein Niederschlag. *Max Müller.*

Ch. Philoche: Untersuchungen über die Wirkung der Maltase. (Compt. rend. 1904, **138**, 1634—1638.) — Verf. hat neue Versuche über die Beständigkeit der Maltase angestellt. Er ließ Maltase auf Maltoselösungen einwirken und setzte nach Beendigung der Reaktion neue Maltosemengen hinzu. Die verschiedenen Zuckerlösungen, die zur Untersuchung angewendet wurden, enthielten: 1. 4 % Maltose 2. 4 % Maltose + 2 % Glykose, 3. 2 % Maltose + 4 % Glykose, 4. 2 % Maltose. Jeder Lösung wurde eine bestimmte Menge Maltase und Fluornatrium zugegeben. Verf. gelangt zu dem Ergebnis, daß das Ferment seine anfängliche Wirksamkeit während 38 Stunden bei Gegenwart der Reaktionsprodukte bewahrt. Die Hydrolyse ist langsamer in der zweiten Lösung als in der ersten und in der dritten langsamer als in der vierten. Jedoch ist der Unterschied sehr gering. Stärkere Zuckerlösungen (10 und 20 %-ige Glykoselösungen) zeigen jedoch, daß die Hydrolyse in ihnen sehr viel langsamer vor sich geht. Diese Verlangsamung der Hydrolyse durch Glykose ist jedoch bei weitem schwächer als die des Invertzuckers auf Invertin. *Max Müller.*

S. Kostytschew: Über Atmungsenzyme der Schimmelpilze. (Ber. Deutsch. Botan. Gesellsch. 1904, **22**, 207—215; Chem. Centralbl. 1904, II, 48—49.) — Um die mannigfachen Widersprüche über die Identität zwischen anaerober Atmung und Gärung aufzuklären, hat Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt, deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind: 1. Die Absorbierung von Sauerstoff, sowie die Kohlensäureausscheidung bei dem Atmungsvorgang werden zum Teil durch die Tätigkeit spezifischer Enzyme bewirkt. 2. Die Kohlensäureausscheidung bei Sauerstoffabschluß erfolgt durch ein Enzym, das mit Buchner's Zymase nicht identisch ist. 3. Die Anschauung Stoklasa's und Czerny's (**Z.** 1904, **7**, 607) über die Bildung von Zymase bei aeroben Organismen ist nicht völlig zutreffend. 4. Obgleich das Enzym der „anaeroben" Atmung sich auch bei solchen Objekten vorfindet, die beständig unter vorzüglichen Aerationsbedingungen gelebt haben, darf man dennoch nicht annehmen, daß „anaerobe" Atmung das Anfangsstadium der normalen Atmung vorstellt, denn es gelingt, durch entsprechende Behandlung des Acetonpräparates (Trocknen bei 100°) dasselbe bei Sauerstoffabschluß unwirksam zu machen, bei Sauerstoffzutritt wird dagegen die Tätigkeit derartiger Präparate nicht eingestellt. *Max Müller.*

N. A. Maximow: Zur Frage über die Atmung. (Ber. Deutsch. Botan. Gesellsch. 1904, **22**, 225—235; Chem. Centralbl. 1904, II, 49.) — Die Ergebnisse der vom Verf. ausgeführten Versuche lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Der aus dem Mycel von Aspergillus niger ausgepreßte Saft zeigt beim Stehen einen der Atmung analogen Gaswechsel. 2. Dieser Gaswechsel ist das Ergebnis der Tätigkeit im Saft enthaltener Enzyme. 3. Die Kohlensäureausscheidung und die Sauerstoffaufnahme werden durch zwei voneinander unabhängige Enzyme hervorgerufen, von denen das erste der Zymase analog ist, das zweite aber zur Gruppe der Oxydasen gehört und sich durch eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit auszeichnet als das erstere. 4. Das die Kohlensäure abspaltende Enzym arbeitet, wie auch die Zymase, gleich energisch an der Luft und im Wasserstoff. *Max Müller.*

M. Nicloux: Über das Verseifungsvermögen der Ricinussamen. (Compt. rend. 1904, **138**, 1175—1177.) — Daß die ölhaltigen Samen eine Substanz enthalten, welche befähigt ist, das in ihnen enthaltene Fett zu spalten, ist längst eine bekannte Tatsache. Neuerdings haben nun Connstein, Hoyer und Wartenberg (**Z.** 1903, **6**, 707) gezeigt, daß Ricinusöl oder jedes andere Öl, mit zerstoßenen Ricinussamen oder Preßkuchen vermischt, eine intensive Verseifung des Fettes zeigt, wenn man in Gegenwart einer Mineralsäure oder organischen Säure arbeitet. Braun und Behrendt (**Z.** 1904, **7**, 31) haben dies bestätigt und außerdem gefunden, daß auch den Samen von Abrus precatorius dieselbe lipolytische Eigenschaft zukomme. Obwohl

nun diese verseifende Eigenschaft der Gegenwart eines Fermentes zugeschrieben worden ist, so hat es doch niemand bisher isolieren können. Verf. hat nun durch histologische Studien gefunden, daß die so bemerkenswerte lipolytische Eigenschaft des Ricinussamens ausschließlich dem Cytoplasma zukommt. Hundert Gramm Ricinussamen enthalten etwa zwei bis drei Gramm Cytoplasma. Verf. konnte mit trockenem gewonnenem Cytoplasma die fünfzigfache Menge Baumwollsamenöl bei Gegenwart von ganz verdünnter Essigsäure bei einer Temperatur von 20° nach ungefähr 30 Minuten verseifen. Ob dem Cytoplasma allein diese verseifende Eigenschaft zukommt oder ob es im Verein mit einem löslichen Fermente wirkt, müssen erst weitere Untersuchungen dartun. *Max Müller.*

M. Nicloux: Untersuchung der lipolytischen Wirkung des Cytoplasmas der Ricinussamen. (Compt. rend. 1904, **138**, 1288—1290.) — In einer früheren Abhandlung (vergl. vorst. Ref.) hatte Verf. gezeigt, daß die verseifende Wirkung der Ricinussamen dem Cytoplasma zukomme. Diese lipolytische Wirkung des Cytoplasmas erreicht ihr Maximum bei etwa 35° und erinnert an eine diastatische Kraft. Verf. hat nun Untersuchungen angestellt, ob das Cytoplasma bezüglich der Hydrolyse der Fette im allgemeinen den Wirkungen der Diastasen entspricht. Er gelangt dabei zu folgenden Ergebnissen: 1. Cytoplasma, in Öl suspendiert, widersteht den Einwirwirkungen der Wärme. Seine Wirksamkeit wird zwischen 40—100° nicht vermindert und bleibt selbst bei einer Temperatur von 100° noch 20 Stunden bestehen. Über 100° geht die Wirksamkeit allmählich derart zurück, daß sie während eines 15 Minuten langen Erhitzens bei 150° nur noch 1/10 ihrer bei 110° beobachteten Kraft besitzt. Verteilt man Cytoplasma in Öl und fügt dann durch Essigsäure angesäuertes Wasser hinzu, so wird die verseifende Wirkung bis ungefähr 35° gesteigert und nimmt über diese Temperatur hinaus ab; bei 55° tritt dann Stillstand in der Verseifung ein. 2. Das Cytoplasma steht zur Schnelligkeit der Verseifung in einem bestimmten Verhältnis. Die Reaktionsprodukte wie Glycerin und Fettsäuren üben eine hemmende Wirkung aus. 3. In bezug auf das Verhalten gegen Wärme, der Beständigkeit der Wirkung, der Wirkung der Reaktionsprodukte, des Verhältnisses zwischen der Menge des Cytoplasmas, der Menge des verseiften Fettes und der Schnelligkeit der Verseifung besteht ein Parallelismus zwischen Cytoplasma und den Diastasen (Invertin, Emulsin, Amylase, Trypsin und Maltase). *Max Müller.*

M. Nicloux: Die lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas der Ricinussamen ist nicht einem löslichen Ferment zuzuschreiben. (Compt. rend. 1904, **138**, 1352—1354.) — Verf. hat versucht aus dem Cytoplasma ein lösliches Ferment zu gewinnen. Behandelte er trockenes Cytoplasma mit reinem Wasser, so konnte er feststellen, daß 1. das Filtrat unwirksam war und 2. auch der auf dem Filter verbleibende feuchte Rückstand in gleicher Weise unwirksam war. Leicht angesäuertes Wasser, ebenso Glycerin, absoluter und verdünnter Alkohol, Chlornatriumlösungen ergaben dasselbe Resultat. Verf. gelangt zu dem Schluß, daß die lipolytische Wirksamkeit nicht einem in Wasser löslichem Fermente zuzuschreiben ist und sich dadurch von den Lipasen unterscheidet. Das Wasser hebt die verseifende Kraft auf. *Max Müller.*

E. Urbain und **L. Saugon:** Über die hydrolysierenden Eigenschaften des Ricinussamens. (Compt. rend. 1904, **138**, 1291—1292.) — Verff. haben Untersuchungen angestellt, um zu prüfen, ob sie zu denselben Resultaten gelangen würden wie Connstein, Hoyer, Wartenberg und Nicloux (vergl. das drittletzte Referat). Sie stellten folgende Versuche an: a) 10 g Ricinussamen mit 100 g Wasser und 0,3 ccm Essigsäure zerrieben, gaben nach 24-stündiger Einwirkung keine Reduktion der Fehling'schen Lösung. b) 100 g Stärkemehl mit 0,3 ccm Essigsäure

versetzt, gaben nach 24 Stunden ebenfalls keine Reduktion der Fehling'schen Lösung. c) 10 g Ricinussamen mit 100 g Stärke und 0,3 ccm Essigsäure verrieben, ergaben nach 24-stündiger Einwirkung auf Grund der Reduktion der Fehling'schen Lösung die Bildung von 0,60 g Zucker. Dieselben Resultate wurden erhalten, wenn die Verff. eine dem Samengewicht entsprechende Menge Cytoplasma anwendeten. d) 10 g Samen mit 100 g Öl, 50 g Wasser und 0,3 ccm Essigsäure verrieben, ergaben die Bildung von 90,8 % Fettsäuren. e) 10 g Samen mit 150 ccm Wasser, 4,75 g Saccharose und 0,3 ccm Essigsäure verrieben, hatten nach 24 Stunden 1,58 g Zucker invertiert. f) 10 g Samen mit 100 g Öl, 50 g Wasser, 4,75 g Saccharose und 0,3 ccm Essigsäure zusammengerieben, gaben nach 24 Stunden 81,5 % Fettsäuren und 0,38 g Invertzucker. Die in gleicher Weise mit Cytoplasma angestellten Versuche lieferten dieselben Resultate. Verff. kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Ricinussamen im Ruhezustande verzuckern die Stärke; 2. sie invertieren Saccharose; 3. beide Eigenschaften kommen auch dem Cytoplasma zu. *Max Müller.*

H. Neilson: Hydrolyse und Synthese der Fette durch Platinschwarz. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 533.) — Buttersäureäthylester wird durch die Kontaktwirkung des Platinschwarzes einerseits zerlegt, andererseits auch aus Buttersäure und Äthylalkohol aufgebaut. Die Wirkung des Platinschwarzes gleicht der der Lipase; sie wird, ebenso wie diese, durch „Gifte" gehindert. *A. Behre.*

Z. Gatin-Gruzewska: Das reine Glykogen. (Pflüger's Arch. 1904, **102**, 569—591). — Verf. hatte sich die Aufgabe gestellt, ein möglichst reines Präparat von Glykogen herzustellen, das weder Asche noch stickstoffhaltige Substanzen enthielt. Zur Darstellung der Präparate hat Verf. sich der Pflüger-Nerking'schen Methode bedient (Pflüger's Arch. 1899, **76**, 531—551) und die Mittel benutzt, welche Claude Bernard (Compt. rend. 1857, **44**, 578) schon zur Reinigung des Glykogens angewandt hatte. Die Herstellung geschah in folgender Weise: Möglichst frisches Fleisch oder Leber wird abgewogen, durch die Fleischhackmaschine getrieben und in einen Kolben mit siedendem Wasser getan. Auf 100 g zerkleinerter Gewebe rechnet man wenigstens 200 ccm Wasser. Das Gemisch wird 5—6 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, dann der Auszug abgegossen, abgekühlt und durch Glaswolle filtriert. Die schon ziemlich reine, aber noch trübe Flüssigkeit wird noch einmal durch Papier filtriert. Das durchsichtige Filtrat wird nun nach der Pflüger-Nerking'schen Methode behandelt. Auf 800 ccm Lösung kommen 80 g Jodkalium, 40 ccm 60 %-ige Kalilauge und 400 ccm Alkohol von 96 %. Der weiße, feinpulverige Niederschlag setzt sich nach einigen Stunden ab. Die klare darüber stehende Flüssigkeit saugt man ab und filtriert das Glykogen durch ein gehärtetes Filter. Wenn die Flüssigkeit vollständig abgetropft ist, wäscht man das Glykogen zweimal mit folgender Lösung: 500 ccm Wasser, 50 g Jodkalium, 250 ccm Alkohol von 96 % und 25 ccm 60 %-ige Kalilauge, und hierauf zweimal sorgfältig mit 60 %-igem und zweimal mit 96 %-igem Alkohol. Das Glykogen wird dann auf dem Filter mit abgekochtem warmen Wasser aufgelöst und noch einmal mit Jodkalium wie vorhin gefällt. Um jede Spur von stickstoffhaltigen Substanzen aus dem Glykogen zu entfernen, wurde das so gewonnene Glykogen vom Filter abgenommen, in möglichst wenig heißem 30 %-igem Kalihydrat aufgelöst und eine Stunde in einem Kolben auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird es abgekühlt, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit einem Volumen 97 %-igen Alkohols gefällt. Schon nach wenigen Stunden setzt sich das weiße Glykogen in groben Flocken gut ab; die darüber stehende Flüssigkeit wird abgesaugt, der Niederschlag durch ein gehärtetes Filter filtriert und zweimal mit folgender Lösung gewaschen: Ein Vol. Kalilauge von 15 % und ein Vol. Alkohol von 96 %. Dann zweimal mit 66 %, 96 %-igem und schließlich absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Das so vorbereitete Glykogen ist ein schnee-

weißes Pulver, das weder Geruch noch Geschmack haben soll. Im Exsiccator über Chlorcalcium oder über Phosphorsäureanhydrid kann man Glykogen monatelang für weitere Bearbeitung aufheben. Wenn man es bei 100° C im Trockenschrank trocknen will, muß es auf das Feinste zerrieben werden, einen Tag bei 60° stehen und erst dann in eine Temperatur von 100° C gebracht werden. Auf diese Weise vermeidet man vollständig das Anbrennen sowie die Bildung von unlöslichen Klumpen. Verf. hat auf die beschriebene Weise mehrere Glykogenpräparate gewonnen, zwei aus Pferdefleisch und drei aus Hundeleber. Bei ihrer Prüfung auf Reinheit gaben diese folgende Resultate: 1. Pferdemuskelglykogen gab keine Spur von Asche, 2. zwei Präparate von Hundeleberglykogen gaben 0,00025 g Asche und 0,00050 g Asche. Stickstoff enthielten die Glykogenpräparate nicht. Die Elementaranalyse der verschiedenen Glykogene gab mit den von andern Autoren gewonnenen Resultaten gut übereinstimmende Zahlen. Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens verwandte Verf. Pferdemuskel- und Hundeleberglykogen. Die spez. Drehung wurde mit dem Halbschattenapparat von Landolt bestimmt. Dieselbe betrug im Mittel 196,57°. Verf. hatte ferner gefunden, daß bei der Fällung des Glykogens mit Alkohol nicht nur die Reinheit des Präparates im Spiele ist, sondern daß auch die Konzentrationen und die Temperatur mitsprechen. Verf. ist es auch gelungen in drei Fällen Glykogen-Krystalle zu erhalten, indem einer sehr dünnen Lösung von Pferdemuskelglykogen Alkohol bis zur Trübung und dann tropfenweise Wasser bis zum Verschwinden der Trübung zugesetzt wurde. Von dieser Lösung wurden drei Reagensgläser voll im Eisschrank auf Eis gestellt. Nach 24 Stunden konnten unter dem Mikroskop eine Menge kleiner prismatischer Krystalle gefunden werden. *Max Müller.*

Wilhelm Biltz und **Z. Gatin-Gruzewska:** Ultramikroskopische Beobachtungen an Lösungen von reinem Glykogen. (Compt. rend. 1904, **139**, 507—509.) — Die Beobachtungen zeigten übereinstimmend mit den Ergebnissen Raehlmann's, daß eine wässerige Glykogenlösung bei ultramikroskopischer Beobachtung Körperchen von verschiedener Größe darstellte. Die Größe dieser Teilchen ist verschieden je nach der Art der Lösung und ändert sich in fortschreitender, regelmäßiger Weise unter dem Einfluß wachsender Mengen von Fällungsmitteln.

G. Sonntag.

Rudolf Ofner: Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen. (Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 611—620.) — Die in der Literatur erhaltenen Mitteilungen über auseinandergehende Befunde bei Prüfung der Seliwanoff'schen Reaktion haben nach Verf.'s Untersuchungen ihren Grund darin, daß der positive Ausfall der Reaktion auch bei Aldosen hauptsächlich von der Konzentration der angewendeten Salzsäure abhängig ist. Versuche mit Salzsäure verschiedener Konzentration bei Fruktose, Glykose, Saccharose, Mannose, Maltose, Galaktose, Milchzucker, Isodulzit und Arabinose haben gezeigt, daß zur Prüfung auf Fruktose neben Glykose und anderen Aldosen die Reaktion dahin abgeändert werden muß, daß man eine kleine Menge Zucker mit wenig Resorzin in 3—4 ccm 12%-iger Salzsäure löst und nicht länger als 20 Sekunden kocht. Bei Gegenwart von Fruktose tritt sofort eine tiefrote Färbung und starke Trübung ein. Liegt eine Zuckerlösung oder Harn vor, so fügt man zu einer Probe soviel konzentrierte Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit 12% Salzsäure enthält. Die Konzentrationsgrenze der Salzsäure von 12% darf nicht überschritten werden. — Nach Neuberg (**Z.** 1902, **5**, 927) sind die asymmetrischen sekundären Hydrazinbasen, inbesondere Methylphenylhydrazin ein ausgezeichnetes Reagens auf Ketosen. Verf. weist nach, daß Benzylphenylhydrazin auch mit Glykose ein Osazon liefert. Eine allgemeine für alle sekundären Hydrazyne geltende Regel für die Osazonbildung besteht daher nicht und es ist unter allen Umständen Methylphenylhydrazin anzuwenden. *G. Sonntag.*

J. O'Sullivan: Ein Vergleich der Produkte der Hydrolyse von Kartoffelstärke mit denen aus Getreidestärke. (Proc. Chem. Soc. 1904, **20**, 65.) — Durch eine Reihe von hydrolytischen Versuchen mit Kartoffelstärke, Lintner's Stärke, Malz-, Gersten-, Mais- und Reisstärke unter Verwendung von Malzextrakt und Diastase wurde festgestellt, daß die durch Hydrolyse der Kartoffelstärke erhaltenen Produkte hinsichtlich des Prozentsatzes an Maltose und Dextrin in keiner derartigen Beziehung zu den aus den anderen Stärken gewonnenen Produkten stehen, daß man aus der Zusammensetzung der ersteren einen Schluß auf die der letzteren ziehen kann. *A. Oelker.*

C. F. Croß und **E. J. Bevan:** Über die Konstitution der Cellulose. (Zeitschr. Farben- und Textil-Chem. 1904, **3**, 197—199.) — Verff. unterziehen unter Bezugname auf ihre früheren Veröffentlichungen („Cellulose" 1895 und „Researches on Cellulose" 1901) eine Arbeit A. G. Green's über die Konstitution der Cellulose (Zeitschr. Farben- und Textil-Chem. 1904, **3**, 97) einer kritischen Betrachtung. Die von Green für die Cellulose aufgestellte Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH.CH.OH \\ | \qquad\quad >O >O \\ CH(OH).CH.CH_2 \end{array}$$

welche die Cellulose als ein Aldose-Anhydrid darstellt, läßt sich mit den experimentell festgestellten Tatsachen des Verhaltens der Cellulose nicht in Einklang bringen. Denn erstens werden alle Monosen durch Alkali schließlich vollständig unter Spaltung der Kohlenstoffkette zersetzt, während die Cellulosen eine außergewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, sogar bei höherer Temperatur (180°) zeigen. Zweitens liefern die quantitativ verlaufenden Übergänge: Cellulose-Alkali, Cellulose-Xanthat (Viskose), Cellulose (Hydrat) den experimentellen Beweis, daß die reagierenden Gruppen sich wieder zu einem Aggregat von hohem Molekulargewicht vereinigen. Die Xanthate der Kohlenstoffzahlen C_{12}, C_{16}, C_{24}, C_{48} sind definierte Phasen in der rückwärtsgehenden Zersetzung der Viskose. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1901, **34**, 1513—1520.) — Die Formel Green's, sowie die Gründe für ihre Annahme können ebensogut für Stärke gelten als für Cellulose. Die komplexe Natur der Stärke wird aber durch die quantitative Statistik der Hydrolyse außer allen Zweifel gestellt und ebenso kann man auch aus den Beobachtungen mehrerer hydrolytischer Zersetzungsvorgänge der Cellulose mit Sicherheit auf ihre komplexe Natur schließen. — Green hat ferner die Existenz des Cellulosetetracetats angezweifelt, obwohl Verff. die Existenz dieses Körpers experimentell nachgewiesen haben. Der Zweifel Green's ist daher unberechtigt, und es muß deshalb auch an der Formel $C_6H_6O.(OH)_4$ als hypothetischem Ausdruck der konstituierenden Einheitsgruppen festgehalten werden. Wie unangebracht die Monoseformel ist, ergibt sich auch aus der empirischen Formel eines kürzlich von den Verff. dargestellten Essig-Schwefelsäureesters — $4\ C_6H_7O_2 . SO_4 . (C_2H_3O_2)_{10}$ — Das Verhältnis des Schwefelsäurerestes zum Kohlenstoffkomplex indiziert hier die Größe des kleinsten reagierenden Moleküls. — Auch sind die Funktionen der CO-Gruppen mehr ketonischer als aldehydischer Natur, wie sowohl von Verff. als auch von anderen schon dargetan ist. (Vergl. H. J. H. Fenton, Journ. Chem. Soc. 1901, 361, 366. Croß u. Bevan, Researches on Cellulose 1901, 77. E. Knecht, Ber. Deutsch. Chem, Ges. 1904, **37**, 550.) — Wenn Green ferner behauptet, daß die kolloidale Natur der Cellulose kein positives Anzeichen für ihre komplexe Molekularstruktur sei und als Beweis dafür heranzieht, daß auch Kieselsäure und Tonerde kolloidal seien und trotzdem stets durch die einfachen Formeln SiO_2 und Al_2O_3 wiedergegeben würden, so muß demgegenüber darauf hingewiesen werden, daß diese Formeln lediglich die einfachste Zusammensetzung der Oxyde, keineswegs aber deren molekulare Beschaffenheit ausdrücken sollen und noch weniger die der kolloidalen Hydrate, die sicherlich komplexe oder assoziierte

Aggregate sind. Über die chemischen Funktionen der molekularen Einheiten SiO_2 und Al_2O_3 im Vergleich zu ihren Aggregaten ist nichts bekannt. Vergleicht man aber eine Monosegruppe (Ketose oder Aldose) mit einem Aggregat wie Stärke oder Cellulose, so ergibt sich, daß in einem solchen Komplexe eine beträchtliche Änderung der konstituierenden Gruppen stattfindet. Auch erhält sich die kolloidale Natur der Cellulose in allen ihren chemischen Umwandlungen, wie z. B. am deutlichsten durch die beiden typischen Methoden zur Darstellung der Lösungen von Cellulose für die Kunstseidefabrikation illustriert wird:

Cellulose : $H_2SO_4 + HNO_3$: Kollodium : Denitrierte Cellulose.

Cellulose : $NaOH + CS_2$: Xanthogenate : Regenerierte Cellulose.

Hiernach erscheint es unzweifelhaft, daß die kolloidalen Eigenschaften der Cellulose und ihrer Derivate mit ihrer Konstitution und chemischen Struktur zusammenhängen, und daß die Chemie der Cellulose ein Gebiet für sich ist, das sich ganz besonders zur allgemeinen Erforschung des kolloidalen Zustandes und seiner Bedeutung eignet. *A. Oelker.*

A. G. Green: Über die Konstitution der Cellulose. (Zeitschr. Farben- u. Textil-Chem. 1904, **3**, 309—310.) — Von Cross und Bevan (vergl. vorstehendes Referat) wird ausgeführt, daß der Cellulose die vom Verf. aufgestellte Formel nicht zukommen könne. Verf. bemerkt hierzu, daß er die Frage der Molekulargröße offen gelassen, vielmehr ausdrücklich betont habe, daß die Annahme eines höheren Molekulargewichts nur eine geringe Änderung der obigen Formel in bezug auf die Anordnung der Sauerstoffbindungen erforderlich machen würde. — Gegen die von Cross und Bevan für ihre Behauptung angezogenen Argumente wendet Verf. ein, daß die von ihm aufgestellte Formel als ein innerer Ester eines Aldehyds, d. h. als ein Acetal aufzufassen sei. Die Acetale unterscheiden sich aber von den Aldehyden, von denen sie sich ableiten, durch bedeutend größere Alkalibeständigkeit, besonders wenn die Esterbildung innerhalb des Moleküls unter Ringschließung stattfindet, eine Bedingung, welche für die Formel des Verf.'s gegeben ist. — Die Zweifel an der Existenz einer Tetraacetylcellulose beruhen auf Untersuchungen, die mit zwei Proben sogenannter, durch Acetylierung von aus dem Xanthat regenerierter Cellulose angestellt wurden. Hierbei wurde die Zahl der Acetylgruppen mit Hilfe der saueren Verseifungsmethode, welche auf der Bildung von Essigäther durch Kochen mit Alkohol und wenig Schwefelsäure beruht (vergl. A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. 1904, 171) bestimmt. Nach den erhaltenen Resultaten stellten die untersuchten Proben zweifellos ein Triacetat dar und es muß sich daher auch die von Cross und Bevan für den neuen Essigsäure-Schwefelsäureester aufgestellte Formel von einer Tri- und nicht von einer Tretrahydroxydformel ableiten. — Gegen die von Cross und Bevan befürwortete Ketonstruktur ist einzuwenden, daß Cellulose keine der typischen Reaktionen (Kondensation mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc.) zeigt. Dagegen weist sie in einer großen Anzahl von Reaktionen „latente" Aldehydeigenschaften auf, insofern als schon die schwächste Einwirkung von Mineralsäuren genügt, um aldehydische Gruppen in ihr zu entwickeln, während eine energische Einwirkung sie in ausgesprochene Aldehyde, wie Glykose, Furfurol und Brommethylfurfurol verwandelt. — Der Einwand von Cross und Bevan, daß die vorerwähnte Formel ebensowohl der Stärke zuerteilt werden könnte, ist unhaltbar; vielmehr spricht die Tatsache, daß Cellulose bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure (Fenton, Journ. Chem. Soc. 1901, 361) große Mengen Brommethylfurfurol liefert, während Stärke nur Spuren davon gibt, dafür, daß letztere eine gänzlich andere Konstitution besitzt. *A. Oelker.*

Charles Frederick Cross und **Edward John Bevan:** Hydrocellulose. (Proc. Chem. Soc. 1904, **20**, 90.) — Die von Stern (Transactions 1904, **85**, 336) beschriebenen Rückstände, welche die empirische Zusammensetzung der Cellulose auf-

weisen, sind unzweifelhaft Produkte der Hydrolyse und der Reversion und sind hinsichtlich ihrer Konstitution von der ursprünglichen Cellulose verschieden. Auf keinen Fall aber sind sie identisch mit den von Girard (Compt. rend. **81**, 1105) beschriebenen Produkten, und der erschöpfende Bericht dieses Forschers über die Einwirkung der Säuren auf Cellulose bleibt daher von der in Stern's Abhandlung enthaltenen Kritik unberührt. Die ebendort gemachten Angaben über die Strukturveränderungen sind indessen unwahrscheinlich. — Die Cellulose ist ein chemisch labiles und hinsichtlich ihrer Struktur plastisches Aggregat, das eine Zwischenstellung zwischen zwei Extremen einnimmt, die einerseits durch die Einwirkung der Alkalihydroxyde, andererseits durch die der Halogenwasserstoffsäuren in Gegenwart von Wasser bestimmt werden. — Es ist deshalb vorgeschlagen worden, die Bezeichnungen Hydracellulose bezw. Hydrocellulose vorläufig für die beiden Gruppen von Derivaten, welche durch die Einwirkung von Alkalihydroxyden bezw. Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden, beizubehalten.

A. Oelker.

S. Posternack: Phytin. (Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1904, **42**, 405—406.) — Verf. gelang es, aus verschiedenen organischen Produkten ein neues organisches Phosphorpräparat herzustellen, das auch besonderes Interesse beanspruchen darf, weil es außerordentlich in der Natur verbreitet ist. Verf. bezeichnet dieses Präparat mit seinem Handelsnamen „Phytin". Es ist in allen Samen, Knollen, Wurzeln etc. als unabhängiger Phosphorreservestoff abgelagert und zur Entwickelung des pflanzlichen Embryos bestimmt. Die Samen enthalten keine nennenswerten Mengen von unorganischen Phosphaten; der Phosphor findet sich in ihnen zu 70—90% des gesamten Phosphorgehaltes als Phytin, wie es die folgende Tabelle zeigt:

Bezeichnung der Samen	Phosphor			
	Gesamt %	in Form von isoliertem Phytin %	des isolierten Phytins in % vom Gesamt-Phosphor	in Form von Lecithinen in % vom Gesamt-Phosphor
Rottannensamen	0,656	0,600	91,46	1,1
Hanfsamen, geschält	1,460	1,330	91,44	3,1
Sonnenblumensamen, geschält	0,830	0,723	86,26	1,8
Erbsen	0,367	0,260	70,80	6,2
Linsen	0,299	0,247	82,60	6,7
Weiße Bohnen	0,512	0,418	81,60	6,0

Die Zahlen für Lecithine sind berechnet. Das Phytin besitzt die Konstitution eines Salzes der Anhydro-oxymethylen-Diphosphorsäure $C_2H_8P_2O_9$, deren Gehalt an Phosphor demnach 26,08% in organischer Bindung beträgt. Von seinen Salzen möge das Kalk-Natriumdoppelsalz $C_2H_4P_2O_9Ca_2 + 2\,C_2H_4P_2O_9Na_4$ Erwähnung finden, das in weichen, seidenartigen Nadeln krystallisiert, ferner die neutralen Salze von Kalk und Magnesia, die als kugelförmige Krystalle leicht erhältlich sind und durch ihr Aussehen und ihre Reaktionen an die im Jahre 1872 von Pfeffer als stets vorkommende Einschlüsse der Aleuronkörner, beschriebenen Globoide erinnern. Gegen ätzende Alkalien ist Phytin selbst beim Kochen beständig, durch Mineralsäuren wird es beim Erwärmen quantitativ in Inosit und Phosphorsäure nach folgender Formel gespalten:

$$3\,C_2H_8P_2O_9 + 3\,H_2O = \underset{\text{Inosit}}{(CH\,.\,OH)_6} + 6\,H_3PO_4,$$

ein Beweis, daß jedes Molekül Phytin zur Bildung von Inosit zwei CH.OH-Gruppen beiträgt. Das Vorhandensein dieser Gruppe in dem Phytin-Molekül ist von Interesse

für die Chemie der Chlorophyll-Assimilation, denn erstens haben Schimper's Versuche erwiesen, daß die Umwandlung der Mineralphosphate in den Blättern zu organischen Phosphor-Molekülen von der Tätigkeit des Chlorophyll-Apparates abhängt und nur bei Licht stattfindet; ferner weiß man, daß die durch die Lichtwirkung entstehenden Produkte in dem Maße wie sie entstehen, zu den Parenchym- und Embryonalzellen der Pflanze, sowie zu den Reservestoffbehältern befördert werden. Hieraus kann man schließen, daß die organische Gruppe, die mit der Phosphorsäure im Phytin gepaart ist, während der Reduktion der Kohlensäure durch die Tätigkeit des Chlorophylls entstanden ist. Diese Verbindung ist nichts anderes als das Anhydrid eines zum Formaldehyd COH_2 isomeren Alkohols CHOH. Die Hypothese Baeyer's über die Natur des ersten Reduktionsproduktes der Kohlensäure in den Blättern wird hier also zum ersten Male durch analytisches Studium der Pflanze bestätigt, natürlich nur in den Grenzen der empirischen Formel. Phytin ist also der organische Phosphorreservestoff der grünen Pflanze, der auch einen bedeutenden Teil der Phosphornahrungssubstanzen der Menschen ausmacht. Bezüglich der Phosphor-Ernährung des pflanzlichen Embryos kommt das Lecithin erst an zweiter, tief untergeordneter Stelle.

Max Müller.

Carl Neuberg: Über Amyloid. (Verhandl. Deutsch. Patholog. Gesellsch. 1904, 19 bis 32; Chem. Centrbl. 1904, II, 1577.) — Amyloide sind in der Metamorphose begriffene Eiweißkörper pathologisch veränderter Organe; sie stehen den Protaminen bezw. den Histonen nahe.

S. H. Vines: Die Proteasen der Pflanzen. (Annal. Botany 1904, 18; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 357.)

V. Henri, Frl. Philoche und E. F. Terroine: Studien über das Wirkungsgesetz der Maltase. (Compt. rend. Soc. de Biologie Paris 1904, **56**, 494; Chem.-Ztg. 1904, **28**, 357.)

V. Henri und André Meyer: Die Wirkung der Radiumstrahlen auf lösliche Fermente. (Compt rend. Soc. de Biologie Paris 1904. **56**, 124; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 357.)

W. Boldireff: Das fettspaltende Ferment des Darmsaftes. (Centralbl. Physiol. 1904, 18, 460—461; Chem. Centrbl. 1904, II, 1476.)

Julius Stoklasa: Über das Enzym Laktolase, welches die Milchsäurebildung in der Pflanzenwelt verursacht. (Ber. Deutsch. Botan. Gesellsch. 1904. **22**, 460; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 389.)

Maquenne und Goodwin: Über die Semikarbazone der reduzierenden Zucker. (Bull. Soc. Chim. Paris 1904 [3], **31**, 1075—1078; Chem. Centrbl. 1904, II, 1492 bis 1493.)

Robert John Caldwell: Hydrolyse der Saccharose durch d- und l-Kampfer-β-sulfosäure. (Proc. Royal Soc. London 1904, **74**, 184—187; Chem. Centrbl. 1904, II, 1609.)

Ernährungslehre.

H. Labbé und Morchoisne: Größe des Albuminbedürfnisses bei der Ernährung des Menschen. (Compt. rend. 1904, **138**, 1365—1367.) — Die Feststellung der zur normalen Lebensentwicklung notwendigen Eiweißmenge ist von jeher eine Hauptaufgabe der Physiologen gewesen. Die bisher erhaltenen Ergebnisse stimmen jedoch wenig überein. Die einen, z. B. Pettenkoffer und Voit, haben als Mittel für den täglichen Eiweißverbrauch Zahlen angegeben, die zwischen 100 und 150 g schwanken. Andere wieder haben die Größe des täglichen Eiweißbedürfnisses auf 72—75 g festgestellt, ja in neuerer Zeit sind sogar einige Physiologen zu der Ansicht gekommen, daß die Größe des Eiweißbedürfnisses noch viel geringer sein müsse. Verff. haben nun hierüber ebenfalls Versuche angestellt. Als Versuchsperson diente einer der Verfasser selbst, der während der ersten drei Tage eine gemischte Kost erhielt, um dann ausschließlich während der ganzen Versuchs-

dauer Pflanzeneiweißkost zu bekommen. Die Nahrung bestand aus: Brot, Linsen, Rüben, Bohnen, Kartoffeln, Kastanien, Endivien, Äpfeln, Orangen, Eingemachtem, Butter, Zucker, Schokolade, Wein u. s. w. Später wurde diese Nahrung durch einen Kuchen ersetzt, der zum größten Teil aus Stärkemehl, wenig Zucker und Bierhefe bestand. Bei dem Versuch, der 38 Tage dauerte, schwankten die täglich verbrauchten Eiweißmengen außerordentlich, so waren am ersten Versuchstage 88,5 g, am letzten 6,6 g Eiweiß zur Herstellung des Stickstoffgleichgewichts nötig. Die Abnahme war keine gleichmäßige. Der durch die Nahrungsmittel eingeführte Stickstoff wurde aus Nahrungsmitteltabellen berechnet (nur bei Bohnen und Linsen wurde er direkt bestimmt). Der ausgeschiedene Stickstoff im Harn wurde nach Kjeldahl und der Harnstoff täglich nach der Methode von Mörner und Söquist bestimmt. Die Verfasser schließen aus ihrem Versuche, daß man die Eiweißnahrung sehr herabsetzen und eine Person doch dabei im Stickstoffgleichgewicht halten kann, da das Stickstoffbedürfnis des Organismus ihrer Versuchsperson stets, selbst durch die geringsten Stickstoffmengen gedeckt worden ist. *Max Müller.*

E. Pflüger: Über die im tierischen Körper sich vollziehende Bildung von Zucker aus Eiweiß und Fett. (Pflüger's Arch. 1904, **103**, 1—66.) — Verf. wendet sich in vorliegender Abhandlung gegen die neueste Arbeit Lüthje's (Deutsch. Arch. f. klin. Med. 1904, **79**, 499): „Die Zuckerbildung aus Eiweiß" und sucht darzutun, daß die Ansicht dieses Forschers, nunmehr die Zuckerbildung aus Eiweiß bewiesen zu haben, eine irrige sei. Verf. legt dar, daß eine Notwendigkeit zu der Annahme, daß die Zuckerbildung aus Glycerin vor sich gehe, durch die Versuche Lüthje's nicht gegeben sei. Da nun das Eiweiß als Zuckerquelle nicht angesehen werden kann und das Glycerin wegen seiner geringen Menge ebenfalls nicht in Betracht kommt, so bleiben nur die Fette als Muttersubstanzen des Zuckers übrig. Verf. legt dann die Gründe dar, durch die bei keiner Art von Diabetes die Zufuhr von Neutralfett eine Steigerung der Zuckerausscheidung bedinge. Danach wird das mit der Nahrung zugeführte Neutralfett zwar im Darme in Fettsäure und Glycerin gespalten, aber nach der Resorption in der Epithelzelle der Darmwand sofort wieder in Neutralfett zurückverwandelt. Deshalb gelangt nur Neutralfett und kein oder doch nur wenig Glycerin in den Organismus. Daß das zugeführte Fett eine Änderung der Zuckerausscheidung bei dem Diabetiker nicht herbeiführt, liegt daran, daß die im Organismus verarbeitete Fettmenge eine ganz bestimmte Größe nicht überschreiten kann und daß stets viel mehr Fett im Körper aufgespeichert ist, als dieser Größe entspricht. Die Zufuhr von Fett vergrößert somit nur den ohnedies schon unbenutzbaren Vorrat. Was beim Diabetiker von Zucker aus Fett geliefert wird, hängt folglich gar nicht von der Menge des vorhandenen Fettes ab. Mithin kann eine Entstehung von Zucker aus Fett nur durch eine Arbeit der lebendigen Zellsubstanz zustande kommen. Diese Arbeit wird um so größer sein, je höher der Fettstoffwechsel entwickelt ist, d. h. zu Zeiten des Nahrungsmangels, wie sie die Diabetes begleiten. Die Entstehung von Zucker aus Fett kann man sich vielleicht wie folgt erklären: Im Organismus kommen Kreisprozesse vor. Im Dünndarm wird das Neutralfett in Fettsäure und Glycerin gespalten und in der resorbierenden Epithelzelle aus seinen Spaltungsprodukten sofort wieder zusammengesetzt. Hydrolyse nnd Esterbildung folgen einander. In der Leber geht der Zucker in Glykogen über und in derselben Zelle verwandelt sich das Glykogen wieder in Zucker zurück: dort Esterbildung, hier Hydrolyse. Das Gewebe des Pankreas hydrolisiert oder esterifiziert je nach den Umständen. Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß diesem Gesetze eine allgemeinere Geltung zukommt und im Körper nicht nur Zucker in Neutralfett, sondern auch Neutralfett in Zucker zurückverwandelt werden kann. Verf. sucht dann durch eine eingehende Erörterung noch darzulegen, daß die Ursache des Pankreasdiabetes

noch nicht feststeht, vielmehr zu ihrer Aufhellung noch umfangreichere Untersuchungen nötig seien. *Max Müller.*

Labbé und **Morchoisne:** Über die Bildung und Ausscheidung von Harnstoff bei der menschlichen Ernährung. (Compt. rend. 1904, **138**, 1636—1639.) — Die Bildung des Harnstoffes im Organismus und seine Ausscheidung unterliegt dem Einflusse zahlreicher Faktoren. Ganz besonders scheint die Nahrung mit der Veränderlichkeit der Harnstoffausscheidung in Zusammenhang zu stehen. Dieser Einfluß kann sich sowohl in Qualität wie Quantität der eingenommenen Stickstoffnahrung geltend machen. Die Verff. haben nun hierüber Versuche angestellt. Die Versuchsperson erhielt nacheinander Fleischkost, gemischte Kost und schließlich Pflanzenkost. Verff. gelangen zu dem Ergebnis, daß die Pflanzenkost weniger Harnstoff als Fleischkost liefert und daß die Menge der eingeführten Eiweißstoffe die absolute Menge des gebildeten Harnstoffes beeinflußt, wobei ein ausnahmsloses und regelrechtes Anwachsen zu beobachten ist. *Max Müller.*

A. Müller und **P. Saxl:** Über die Chlorausscheidung im Harn und ihre Beziehungen zur Verdauung. (Centralbl. Physiol. 1904, **17**, 497—503.) — Die Betrachtungen, über die große physiologische Rolle des Chlornatriums im Organismus und die Hoffnung, aus dem genauen Studium der Chloride im Harn möglicherweise Schlüsse auf Resorptions- und Sekretionsvorgänge im Magendarmtrakt ziehen zu können, haben die Verff. veranlaßt, die Ausscheidung der Chloride durch die Nieren und ihre Schwankungen in einer größeren Anzahl von Beobachtungen zu studieren. Unmittelbaren Anlaß zu den Versuchen der Verff. gab die Erwägung, daß, wenn die Aciditätssenkung im Harn, die nach der Mahlzeit auftritt, wirklich von der Magensaftsekretion abhängt, möglicherweise auch ein Sinken der Chlorausscheidung im Harn (gleichzeitig mit der Salzsäureproduktion im Magen) nachweisbar sein könnte. Die Methodik der Versuche war folgende: Der Harn der Versuchsperson wurde portionenweise entleert, seine Menge, sein spezifisches Gewicht, seine Acidität und sein Chlorgehalt bestimmt. Aus diesen Daten wurde zunächst die Menge des ausgeschiedenen Chlors als Chlornatrium berechnet. Die Gesamtmenge der ausgeschiedenen festen Bestandteile berechneten Verff. durch Multiplikation der Harnmenge mit dem spez. Gew. und der von Vierordt empirisch gewonnenen Zahl 2,2337. Sodann wurde bei jeder Harnportion berechnet, wieviel Chlornatrium und wieviel feste Bestandteile stündlich ausgeschieden werden. Um aber die so gewonnenen Werte besser handhaben zu können, subtrahierten Verff. noch die Chlornatriummenge von der Gesamtmenge der festen Bestandteile und erhielten so ein Wertepaar: Einerseits das Chlornatrium, andererseits die übrigen festen Bestandteile, welche letzteren im wesentlichen den stickstoffhaltigen Bestandteilen des Harns entsprechen. Verff. konnten so „Chlorausscheidung" und „Stickstoffausscheidung" miteinander vergleichen. Die Reihe der drei Werte: Chlornatriumausscheidung, Stickstoffausscheidung und das Verhältnis der beiden zueinander haben Verff. graphisch für jeden Versuch in Form einer Kurve zur Darstellung zu bringen gesucht. Verff. gelangen zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Steigerung der Chlorausscheidung unmittelbar nach der Mahlzeit steht im Zusammenhang mit der Resorption der Chloride vom Magen her; die Senkung, die dieser Steigerung folgt und mehrere Stunden anhält, entspricht dem Verbrauch des Chlornatriums des Blutes für die Salzsäurebildung im Magen; die folgende Steigerung der Kochsalzausscheidung geht parallel der Kochsalzresorption im Darmtrakt. Soweit diese Prozesse des Chlorverbrauches für die Salzsäureproduktion und die Zufuhr durch die Resorption gleichzeitig vor sich gehen, kann natürlich im Blut und Harn nur ihre Differenz zum Ausdruck kommen. Der Verlauf der Chlorkurve zeigt einen bestehenden, die Kurve beherrschenden Zusammenhang zwischen der Chlorausscheidung im Harn und den Vorgängen im Magendarmtrakt. *Max Müller.*

L. Braun: Über die Wirkung der Kalisalze auf das Herz und die Gefäße von Säugetieren. (Pflüger's Arch. 1904, **103**, 476—492.) — Da die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Wirkung der Kalisalze eine Reihe von Widersprüchen enthalten und man erwarten durfte, an der Hand der jetzt zur Verfügung stehenden physiologischen Untersuchungsmethoden unsere Kenntnisse von der Kaliumwirkung auf Herz und Kreislauf erhärten, vielleicht auch erweitern zu können, so hat Verf. eine Reihe von einschlägigen Versuchen ausgeführt. Die Versuche sind an Kaninchen, Katzen und Hunden mittels der Methode der Blutdruckschreibung, nach der Suspensionsmethode mit und ohne Blutdruckschreibung, am Hering-Bock'schen und am Langendorff'schen Präparate ausgeführt worden. Den Ausführungen liegen die Resultate von 28 gelungenen Versuchen zu grunde. Die Versuche des Verf's. zeigen, daß die Kalisalze nach intravenöser Applikation Herz und Kreislauf in zweifacher Weise zu beeinflussen vermögen, nämlich durch direkte Herzwirkung und durch Vasomotorenwirkung. Nur in kleinsten Dosen scheinen die Kalisalze eine — übrigens kaum nennenswerte — stimulierende Wirkung auf den Herzmuskel ausüben zu können. Einigermaßen größere Kaliumdosen führen bereits Schädigungen bezw. deletäre Beeinträchtigungen des Herzens herbei; diese Wirkungen sind durch Entfernung des Kalisalzes aus dem Herzen prompt zu beseitigen. Von einer vasodilatorischen Wirkung der Kalisalze kann keine Rede sein. Die therapeutische Verwendung der Kalisalze als Herzstimulantien erscheint nach dem Befunde des Verf's. kaum berechtigt; sie kommen nur als „Vasomotorenmittel" in Betracht.

Max Müller.

J. Tissot: Das Atmen in einer Luft, deren Sauerstoffgehalt beträchtlich erniedrigt ist, wird von keiner Art intraorganer Verbrennung, gemessen an dem respiratorischen Gasaustausch, begleitet. (Compt. rend. 1904, **138**, 1454—1456.) — Verf. hat die Einwirkung der Tensionsverminderung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Organismus studiert. Die Versuche bestanden in der Bestimmung der respiratorischen Koeffizienten beim Menschen während der Ruhe und zwar einmal beim Einatmen von gewöhnlicher atmosphärischer Luft, ein andermal von Luft, in der das Verhältnis des Sauerstoffs zum Stickstoff herabgedrückt war. Diese Verminderung des Sauerstoffs betrug 9,5 bis 20 % und wurde durch Mischen von gewöhnlicher Luft mit Stickstoff erhalten. Die Versuche wurden mit zwei erwachsenen, gesunden, kräftigen Personen vorgenommen. Verf. gelangt zu folgendem Ergebnis: Die Atmung wird eine raschere von dem Augenblick an, wo das Verhältnis des Sauerstoffs der eingeatmeten Luft unter 11 % heruntergeht (entsprechend einer Höhe von 5000 m). Die intraorganen Verbrennungen, gemessen an der Menge des absorbierten Sauerstoffs, werden durch beträchtliche Abänderungen in dem Sauerstoffverhältnis der eingeatmeten Luft nicht beeinflußt. Die Menge der ausgeatmeten Kohlensäure bleibt unverändert, so lange das Verhältnis des Sauerstoffs der eingeatmeten Luft nicht bis zu 11 % sinkt. Wenn sie unter diese Zahl heruntergeht, so vermehrt sich die Menge der ausgeatmeten Kohlensäure infolge der stärkeren Atmung.

Max Müller.

J. Tissot: Die intraorganen Verbrennungen sind von dem im arteriellen Blute enthaltenen Sauertoffverhältnis unabhängig; die Atmung in einer sehr sauerstoffarmen Luft ruft ein beträchtliches Sinken der Sauerstoffwerte im arteriellen Blute hervor, verändert jedoch nicht den Wert der respiratorischen Auswechselungen. (Compt. rend. 1904, **138**, 1545—1547.) — Verf. stellte die Versuche mit einem Hunde an. Die Resultate sind tabellarisch geordnet. Er kommt zu folgendem Ergebnis: Eine beträchtliche Verminderung der Sauerstoffspannung in der eingeatmeten Luft ruft eine starke Verminderung der Sauerstoffwerte in dem arteriellen Blute hervor. Diese Ver-

minderung findet selbst dann statt, wenn die Verminderung der Sauerstoffspannung in der eingeatmeten Luft eine bemerkenswerte Vermehrung der Atmung hervorruft. Die große Verminderung der Sauerstoffwerte im arteriellen Blute, hervorgerufen durch die Verminderung der Sauerstoffspannung in der eingeatmeten Luft, wird nicht von einer Änderung in der Intensität der respiratorischen Auswechselungen begleitet. Die intraorganen Verbrennungen sind von dem im arteriellen Blut enthaltenen Sauerstoffverhältnis unabhängig. *Max Müller.*

A. Charrin: Einfluß der Sterilisation der Nahrungsmittel. (Compt. rend. 1904, **139**, 160—162.) — Bei Tieren, denen sterilisierte Nahrung gegeben wird, entgeht ein Teil der Nahrungstoffe der Verdauung, wird faulig oder wirkt als Fremdkörper reizend auf die Darmschleimhaut und verursacht Entzündungen mit allen ihren Folgeerscheinungen. *G. Sonntag.*

Felix Oefele: Vorschlag zu einer Vereinbarung für systematische Kotanalysen. (Ber. Deutsch. Pharm. Gesellsch. 1904, **14**, 239—273.) — Vorliegende Abhandlung stellt einen Entwurf einer Vereinbarung zur Ausführung systematischer Kotanalysen dar. Verf. bespricht und begründet diesen Entwurf, der in folgende Abschnitte zerfällt: Auswahl der Untersuchungsmethoden, Auswahl der untersuchten Stoffe, Voruntersuchung [a) Entleerung, b) physikalische Untersuchung], qualitative Untersuchung, mikroskopische Untersuchung, quantitative Hauptanalyse. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Max Müller.*

Milch und Käse.

P. Hildebrandt: Zur Lehre von der Milchbildung. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904, **5**, 463—475.) — Die Frage nach der Herkunft und Entstehung des Milchkaseins ist oft erörtert, aber trotz der mannigfachsten Bemühungen bis heute nicht gelöst worden. Da man mit einer gewissen Berechtigung in der Autolyse ein Mittel sehen darf, mit welchem man bestimmte chemische Vorgänge in der Zelle auch nach dem Tode weiterzuführen imstande ist, so konnte Verf. hoffen, sie für die vorliegende Frage mit Nutzen verwenden zu können. Verf. hat zunächst Untersuchungen über die Autolyse der ruhenden und der tätigen Milchdrüse angestellt. Es standen ihm zunächst für eine vorläufige Untersuchung autolytische Präparate von Kuheuter zur Verfügung, die in folgender Art erhalten waren. Die Kuheuter wurden nach sorgfältiger Präparierung in der Fleischhackmaschine zerkleinert, mit zwei Liter Wasser auf 2 kg Gewebe und etwa 100 ccm Toluol in der Schüttelmaschine mehrere Stunden geschüttelt, dann mit Toluol überschichtet. Das gut verkorkte Gefäß wurde etwa ein Jahr lang bei 37°, ein weiteres Jahr bei Zimmertemperatur gehalten. Zur Untersuchung auf die durch Autolyse gebildeten Produkte wurde die ungelöst gebliebene Drüsenmasse durch Kolieren und Auspressen von der Flüssigkeit getrennt und diese bis zur völligen Klarheit filtriert. In der autolytischen Flüssigkeit konnten nachgewiesen werden ein durch Essigsäure fällbarer, nicht im Überschuß der Säure, wohl aber in Ammoniak leicht löslicher Eiweißkörper, ein durch Erhitzen koagulabler, durch Säure nicht fällbarer Eiweißkörper, alkoholfällbare und alkohollösliche Albumosen, Leucin und Tyrosin. Die gefundenen Produkte zeigen, daß das Milchdrüsengewebe proteolytische Fermente enthält, die einerseits dem Trypsin, andererseits den autolytischen Fermenten anderer Gewebe, z. B. der Leber, nahe stehen. Verf. hat ferner die Abhängigkeit der Proteolyse von der Drüsentätigkeit und die Eigenschaften des proteolytischen Fermentes studiert und Versuche über die Auslösung der Milchsekretion angestellt. Er gelangte zu folgenden Ergebnissen: Die proteolytischen Fermente sind in der tätigen Brustdrüse im Vergleich zur nichtsezernierenden ganz außerordentlich vermehrt. Die Stärke der Fermentwirkung in den verschiedenen Drüsen entspricht

etwa der Intensität der Sekretion. Für die Auslösung der Milchsekretion scheint nur eine Annahme übrig zu bleiben, in deren Rahmen sich die bisher bekannten Tatsachen fügen: Es geht von dem wachsenden Ei während der Gravidität ein Einfluß aus auf die Milchdrüsen in der Richtung eines Wachstumsreizes, der zugleich die Zellen vor jenem autolytischen Zerfall schützt, der allem Anschein nach in sezernierenden Milchdrüsen in größerem Umfang vor sich geht. Sobald mit der Entfernung des Eies dieser die Substanzeinschmelzung hemmende Faktor weggefallen ist, kann die in schwellender Kraft stehende Drüse reichlich Milch sezernieren; vielleicht vermag sie auch jetzt Substanzen des kreisenden Blutes an sich zu reißen und zu verarbeiten, auf welche vordem das sich entwickelnde Ei größere Anziehungskraft besaß. Es würde die Gravidität danach also den Milchdrüsen gegenüber zwar ein die Grundlagen der Funktionsmöglichkeit stark erhöhendes, die Funktionsausübung aber hinderndes Moment darstellen. *Max Müller.*

A. A. Bonnema: Besitzen die Fettkügelchen der Milch eine Eiweißhülle? (Pharm. Weekbl. **41**, 885—896; Chem. Centralbl. 1904, II, 1243.) — Verf. kommt auf Grund theoretischer Betrachtungen zu dem Schluß, daß Serumhüllen von Milchkügelchen, wie sie Völtz und Riegel nachgewiesen haben wollen, nicht existieren, daß sich vielmehr die beobachteten Erscheinungen alle auf physikalischem Wege erklären lassen. *G. Sonntag.*

Ch. Porcher: Über den Ursprung der Laktose. Experimentelle Untersuchungen bei Wegnahme der Milchdrüsen. (Compt. rend. 1904, **138**, 833—836.) — Nachdem P. Bert und Schützenberger gezeigt hatten, daß in dem Gewebe der Milchdrüsen keine Substanzen enthalten sind, welche durch Hydrolyse Milchzucker liefern könnten, blieben zwei Hypothesen zur Erklärung des Ursprungs des Milchzuckers übrig: Entweder wird letzterer der Milchdrüse fertig zugeführt, oder aber die Drüse wandelt einen anderen Zucker, wahrscheinlich Glykose, in Milchzucker um. Die Ergebnisse der mit Ziegen ausgeführten Untersuchungen des Verf.'s sprechen für die letztere Hypothese. Die Tiere wurden nach der Exstirpation der Milchdrüsen gedeckt, und vor und nach dem Gebären der Harn auf Milch- und Traubenzucker untersucht. Während der Harn vor dem Gebären nur Spuren Zucker enthielt, stieg die Menge Glykose 4 Stunden nach dem Gebären bis auf 91,6 g im Liter, nahm dann aber schnell wieder ab und war am dritten Tage fast verschwunden. Da bei der Operation einige kleine Drüsenkerne nicht entfernt worden waren, konnten am zweiten und dritten Tage auch geringe Mengen Milchzucker im Harne nachgewiesen werden. Galaktose dagegen war nicht nachweisbar, woraus der Verf. schließt, daß auch die Hypothese von Müntz, wonach die Laktose aus Glykose und der in der Pflanzennahrung zugeführten Galaktose im Organismus entstehen soll, hinfällig ist. Gegen diese Hypothese spricht zudem auch die Identität der Laktose in der Milch der Pflanzen- und Fleischfresser. *A. Hebebrand.*

A. Trillat: Einwirkung des Formaldehyds auf die Milch. (Compt. rend. 1904, **138**, 720—722.) — Der Verf. wendet sich gegen den von v. Behring (Therapie der Gegenwart, Berlin 1904) gemachten Vorschlag, die Milch mit Formaldehyd zu konservieren, da letzterer nicht nur das Kasein verändert, sondern auch die Schleimhäute angreift. Er hat durch mit Milch und mit frisch gefälltem Kasein angestellte Versuche nachgewiesen, daß geringe Mengen Formaldehyd genügen, einen mehr oder weniger großen Teil des Kaseins der peptischen Verdauung zu entziehen. Er hat ferner bei niedriger Temperatur getrocknetes Kasein unter einer Glocke neben wenig Formaldehyd stehen lassen und von Zeit zu Zeit auf seine Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten geprüft. Es ergab sich eine schnelle Abnahme der Löslichkeit und bereits nach 12 Stunden war das Kasein vollständig unlöslich in sauren wie in alkalischen

Flüssigkeiten, selbst konzentrierten. Das Gewicht des Kaseins hatte sich hierbei nicht merklich verändert. Es genügen demnach Spuren des Konservierungsmittels, das Kasein zu verändern. Solange mit Formaldehyd versetzte Milch sich nicht verändert hat, läßt sich fast die gesamte Menge des Konservierungsmittels daraus wieder erhalten. Die Annahme ist daher gerechtfertigt, daß der mit der Milch dem Organismus zugeführte Formaldehyd auch die Schleimhäute angreifen wird, da frühere Versuche des Verf.'s (Compt. rend. 1892) gezeigt haben, daß die Gewebe den Formaldehyd sowohl aus sehr verdünnten Lösungen als auch in Dampfform aufnehmen. — Der Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß die Verwendung des Formaldehyds zur Konservierung von Nahrungsmitteln, besonders im Hinblick auf die Ernährung der Säuglinge, nicht gefahrlos und daher zu verbieten ist, bis seine Unschädlichkeit in einwandfreier Weise erwiesen worden ist. *A. Hebebrand.*

L. van Itallie: Der Übergang von Heilmitteln in die Milch. (Pharm. Weekblad **41**, 506—511; Chem. Centralbl. 1904, II, 666.) — Zwecks Gewinnung von Anhaltspunkten über die Frage, welchen Einfluß giftige, den Kühen eingegebene Medikamente auf die Beschaffenheit der Milch ausüben, wurden einer jungen Kuh Physostigmin, Pilokarpin und Morphin eingespritzt, ferner Opium, Natriumsalizylat, Salol, Terpentinöl und Jodkalium per os eingegeben. Die von der Kuh gelieferte Milch wurde dann auf die Gegenwart des angewendeten Präparates untersucht. Nach Eingabe von Jodkalium ließen sich ganz geringe Spuren dieses Präparates in der Milch nachweisen; in allen übrigen Fällen war ein Übergang des verwendeten Medikamentes in die Milch nicht nachzuweisen. *Max Müller.*

W. v. Moraczewski: Über den Schwefelgehalt der Verdauungsprodukte des Kaseïns. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904, **5**, 489—499.) — Verf. hat Versuche über das Verhalten des Schwefels während der Verdauung des Kaseins angestellt. Die Versuchsanordnung ging dahin, reines Kasein in Vergleichsversuchen 1. ungleich lange Zeit, 2. bei ungleich hohem Pepsin- und Salzsäuregehalt, 3. bei ungleicher Verdünnung der Kaseinlösung der Verdauung zu unterwerfen und festzustellen, ob die Verdauungsprodukte im Vergleich zum Kasein eine Änderung des Schwefelgehaltes aufweisen. Zu diesem Zwecke wurde bestimmt 1. der Schwefel- und Stickstoffgehalt der mit Pepsin versetzten Kaseinlösung (Ausgangslösung), 2. der Schwefel- und der Stickstoffgehalt der vom gebildeten Paranukleïn abfiltrierten Verdauungsflüssigkeit (Kaseosenlösung), 3. der Schwefelgehalt des Paranukleïns. Verf. gelangte zu folgenden Ergebnissen: Der Schwefelgehalt des Paranukleïns wird, im Gegensatz zum Phosphorgehalt, sehr wenig durch die Verdauungsdauer oder durch die Konzentration beeinflußt. Die Kaseosenlösungen enthalten 80 % des Gesamtstickstoffes, wenn man die Verdauung frühzeitig unterbricht; mit der Dauer der Verdauung nimmt ihr Stickstoffgehalt zu und nähert sich asymptotisch dem Gesamtstickstoff. Alles, was für die Verdauung des Paranukleïns zutrifft, hat auch für den Gehalt der Kaseosenlösung an Stickstoff Gültigkeit; somit ist bei großer Verdünnung und reichlichem Pepsinzusatz der Gehalt der Kaseosenlösung an Stickstoff am größten. Dasselbe war auch für den Schwefel der Kaseosenlösung zu vermuten, wider Erwarten jedoch war bei allen Versuchen ein deutlicher Verlust an Schwefel erkennbar, mithin geht während der Verdauung ein Teil des Schwefels verloren und zwar steigt die Menge des verloren gegangenen Anteils mit der Intensität der Verdauung.

Max Müller.

Henri Imbert, Cellier und **Ros:** Eine neue Verfälschung von Milch. (Rev. internat. falsificat. 1904, **17**, 72—73.) — Mehrere Milchproben hatten einen außergewöhnlich hohen Fettgehalt gezeigt (bis 12 %). Die Stallprobe ergab normale Werte. Es handelte sich bei der fraglichen Milch um eine Verfälschung durch Zu-

satz einer Fettemulsion zu dem Zwecke, die Abrahmung zu verschleiern, die nicht entdeckt worden wäre, wenn der Zusatz nicht übermäßig groß gewesen wäre.

G. Sonntag.

Raoul Roche: Fälschung von Milch durch Zusatz fremder Fette. (Rev. intern. falsificat. 1904, **17**, 73.) — Verf. bestätigt die Beobachtung von Imbert, Cellier und Ros (vergl. das vorstehende Ref.); eine von ihm untersuchte Milch zeigte folgende Werte: Spez. Gew. 1,1019, Trockensubstanz 16,775, Fett 8,410, Asche 0,553 g in 100 ccm. Die zur Verfügung stehende Menge der Milch genügte jedoch nicht zu einer genaueren Untersuchung des Fettes. *G. Sonntag.*

Siro Grimaldi: Über die Bestimmung der Gesamtacidität in Eiweißsubstanzen. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, **37**, 463—475.) — Mineralsäuren geben mit Eiweißstoffen Verbindungen, die sich gegen die gewöhnlichen Indikatoren neutral verhalten. So vereinigen sich auch die Albuminoide der Milch mit Schwefelsäure und läßt sich darauf das folgende Verfahren zur Bestimmung der Gesamtacidität gründen: Zu der mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure versetzten Milch fügt man überschüssige Normalnatronlauge und titriert den Überschuß derselben zurück. Die Differenz entspricht der Menge der der Milch zugesetzten Säure und ihrer natürlichen Acidität. Sodann bestimmt man die Menge Schwefelsäure, die nötig ist, die Milch in der Wärme zu koagulieren, fügt soviel Normalnatronlauge hinzu, bis das Coagulum der Milch aufgelöst ist, und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure die überschüssige Natronlauge. Die Differenz ergibt die Menge der der Milch zugesetzten Schwefelsäure und den Prozentgehalt an eigentlicher Acidität. Ein mit Lab bewirktes Coagulum zeigt ein anderes Verhalten auch gegen Farbstoffe, wie z. B. aromatische Sulfosäuren, als mit Schwefelsäure koagulierte Milch. *W. Roth.*

Albert Einecke: Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch nach der Methode von N. Gerber und dem Milchrefraktometer. (Mitteilung der Landwirtsch. Institute Univ. Breslau 1904, **3**, 147—155.) — Verf. hat vergleichende Untersuchungen darüber angestellt, ob das Michrefraktometer von Zeiß in Jena, welches das Brechungsvermögen einer aus der Milch ausgeschiedenen ätherischen Fettlösung zur Bestimmung ihres Fettgehaltes nach Gewichtsprozenten benutzt, konstante Werte liefert. Diese Frage war von vorneherein zu verneinen, da Untersuchungen von unverfälschten Butterfetten gezeigt haben, daß das Brechungsvermögen des Milchfettes außerordentlich veränderlich ist, nämlich von Klima, Temperatur, Witterungsverhältnissen, Laktationsperiode und hauptsächlich vom Futter abhängig ist. Stärkemehlreiche Futtermittel, Palmkernkuchen, Leinkuchen u. s. w. beeinflussen die von Milchtieren gewonnene Butter hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Refraktion. Verf. stellt nun aber im folgenden fest, daß die durch diese Fehler hervorgerufenen Unterschiede in der Fettbestimmung nicht so groß sind, daß sie die Benutzung des Milchrefraktometers ausschließen. Zu diesem Zwecke hat er während der Sommerhalbjahre 1901 und 1902 bei Gelegenheit von Fütterungsversuchen mit Milchtieren Fettbestimmungen in der Milch nach Gerber und mit dem Zeiß'schen Refraktometer vorgenommen, und zwar in 3 Versuchsreihen A, B, C. Die Versuchstiere waren Ziegen, die in der Versuchsreihe A altmilchend, in den beiden anderen frischmilchend waren; sie wurden dreimal täglich gefüttert und gleichzeitig gemolken. Die Futterration war einfach zusammengesetzt und bestand zu einem großen Teil aus Rauhfutterstoffen, außerdem enthielt die Grundration Stärkemehl und Gummi arabicum. In der Versuchsreihe A wurde Rüböl, in B Kokosnußöl und in C Leinöl verfüttert und zwar in Gaben von 30—50 g. Der Fettgehalt der gewonnenen Milch wurde gleichzeitig nach drei Methoden festgestellt, nämlich nach der refraktometrischen

Methode (vergl. Milch-Ztg. 1900, **29**, No. 4—6), nach Gerber und nach der gewichtsanalytischen Methode mit Benutzung der von H. Weller konstruierten Metallhülsen, die Verf. sehr empfiehlt. Jede der drei Versuchsreihen war in drei Perioden geteilt. In der 1. und 3. Periode wurde ohne Ölzusatz gefüttert, in der 2. Periode wurde die Stärke bei Versuchsreihe A durch 30—50 g Rüböl, bei B durch 30 g Kokosnußöl und bei C durch 30 g Leinöl ausgetauscht. Es betrugen die Abweichungen der refraktometrischen Fettbestimmungen gegenüber den nach Gerber erhaltenen:

Reihe	Vorperiode				Ölperiode				Nachperiode			
	Zahl der Versuche	Niedrigst	Höchst	Mittel	Zahl der Versuche	Niedrigst	Höchst	Mittel	Zahl der Versuche	Niedrigst	Höchst	Mittel
A. Rüböl	20	− 0,34	− 0,06	− 0,23	19	− 0,23	− 0,10	− 0,16	8	− 0,25	− 0,10	− 0,19
B. Kokosnußöl	9	− 0,08	+ 0,07	− 0,01	11	− 0,08	+ 0,18	− 0,01	11	− 0,07	+ 0,14	+ 0,03
C. Leinöl	22	− 0,19	+ 0,07	− 0,08	26	− 0,05	+ 0,21	+ 0,01	8	− 0,04	+ 0,07	+ 0,01

Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß zwar die Refraktometerwerte durch die Ölfütterung ein wenig verändert werden, daß aber eine in Betracht kommende Störung der Refraktion durch das gefütterte Öl in keinem Falle nachweisbar ist. Bei Versuchsreihe B und C wurde auch das gewichtsanalytische Verfahren zum Vergleich herangezogen; die Ergebnisse der Fettbestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Methode	Versuchsreihe B						Versuchsreihe C									
Gewichtsanalytisch . .	2,85	2,92	2,42	2,46	2,36	3,46	3,20	3,41	2,36	3,44	3,93	4,08	3,45	2,60	2,80	2,66
Nach Gerber	2,80	2,91	2,40	2,46	2,20	3,43	3,14	3,37	2,33	—	3,91	4,00	3,42	2,59	2,76	2,67
Refraktometrisch . .	2,70	2,88	2,33	2,52	2,35	3,39	3,21	—	2,34	3,41	3,86	4,13	3,42	2,65	2,81	2,64

Die Untersuchungsergebnisse sind besonders wichtig, weil die aus diesen Milchproben gewonnenen Butterfette deutliche Abweichungen in bezug auf ihre chemischen Konstanten, besonders Jodzahl und Refraktometerzahl, erkennen lassen. Verf. führt die geringen Abweichungen bei der Bestimmung des Fettgehalts der Milch nach Gerber und mit dem Milchrefraktometer darauf zurück, daß die physikalischen Eigenschaften der Butterfette nicht in gleichem Maße wie die chemischen verändert worden sind. In bezug auf die Brauchbarkeit der refraktometrischen Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch glaubt Verf., daß die Fehler innerhalb solcher Grenzen liegen, daß sie praktisch nicht schaden können. Das Gerber'sche Verfahren ist dem refraktometrischen aber wegen seiner größeren Handlichkeit und Schnelligkeit vorzuziehen.

A. Behre.

Sinacid-Butyrometrie. (Milch-Ztg. 1904, **33**, 417—419 und 436—438.) — Das neue Verfahren der Fettbestimmung in Milch beruht darauf, die Eiweißstoffe der Milch mit Hilfe bestimmter Salzlösungen zu lösen und das Milchfett in alkoholischer Lösung abzuscheiden. Das Verfahren ist von A. Sichler erfunden. Der zur Lösung des Milchfettes verwendete Alkohol ist angeblich ein Gemisch von den an der Zusammensetzung des Butterfettes beteiligten Alkoholen, welches in Wasser löslich ist.

— Die Sinacid-Butyrometrie dient zur Fettgehaltsbestimmung in Vollmilch, Magermilch, Buttermilch, Molken, Rahm, Käse, Butter, Margarine, kurz in allen flüssigen und festen Molkereiprodukten. Zur Untersuchung von Vollmilch, Magermilch, Buttermilch und Molken dienen die Sichler'schen Prüfergläser. Dieselben sind beiderseitig offene, mit Gummistopfen verschließbare Glasröhren (Fig. 10). Der Fettgehalt läßt sich in dem geteilten Rohre direkt nach Gewichtsprozenten ablesen. Die Prüfer werden zur Fettbestimmung unter Anwendung von 5 ccm oder 10 ccm Substanz angefertigt. Zur Ausführung der Fettbestimmung wird der Prüfer mit dem großen Gummistopfen geschlossen. Man füllt 5 bezw. 10 ccm Milch ein und füllt bis zur Marke 0 mit der Sichler'schen Lösung nach. Man schüttelt den Inhalt und erwärmt durch Einstellen des Prüfers in Wasser bis fast zum Sieden. Wichtig ist es, daß der Siedepunkt ungefähr erreicht wird, dagegen kommt es gar nicht darauf an, ob die Siedetemperatur kürzere oder längere Zeit einwirkt. Ist der Siedepunkt erreicht, so kann man entweder die Heizung unterbrechen und die Prüfer im Bade lassen, oder, falls weitere Proben gekocht werden sollen, die Prüfer herausnehmen und beiseite stellen. Das Fett scheidet sich ohne weiteres Zutun quantitativ genau ab und sammelt sich an der Oberfläche. Es ist dabei nebensächlich, ob eine Abkühlung eintritt oder nicht; die Fettausscheidung ist von der Temperatur nicht abhängig. Die Sichler'sche Lösung wird vorläufig in drei Qualitäten geliefert, die sich nur durch verschiedene Farbwirkung unterscheiden. Die eine dieser Lösungen ist wasserklar, die andere karmoisinrot, die dritte smaragdgrün. Je nach der Anwendung der einen oder anderen Lösung erhält man die Fettlösung entweder naturfarbig, oder karmoisinrot oder smaragdgrün. Hierdurch gewinnt nicht nur die Schärfe der Ablesung, sondern man kann auch die quantitative Abscheidung des Fettes kontrollieren, denn solange die Fetttröpfchen in der wässerigen Lösung zurückbleiben, ist deren Anwesenheit durch die leuchtend rote oder grüne Farbe leicht erkennbar. Wenn alles Fett ausgeschieden ist, werden die Prüfer durch Einstellen in ein Wasser- oder Luftbad auf 60 bis 70° temperiert. Beim Ablesen wird die Fettsäule durch einen Druck auf den Gummistopfen in den graduierten Teil des Prüfers gebracht. Es lassen sich 40 bis 50 Fettbestimmungen in der Stunde ausführen. — Rahm kann nach dem Verdünnungsverfahren, wie Milch behandelt, oder auch unverdünnt untersucht werden. Für unverdünnten Rahm, sowie für Käse, Butter und Margarine, welche natürlich abzuwägen sind, werden andere Prüfer verwendet. Auch der Wassergehalt der Butter kann mit der Sinacidbutyrometrie ermittelt werden. Vergleichende Versuche haben die Übereinstimmung der mit Hilfe der Sinacidbutyrometrie und anderen zuverlässigen Verfahren ermittelten Fettgehaltszahlen ergeben. Als wesentliche Vorteile der Sinacidbutyrometrie werden angeführt die Sauberkeit und Bequemlichkeit der Ausführung. Die Sichler'sche Lösung ist nicht ätzend, nicht giftig, nicht feuergefährlich. Die angewendeten Reagentien äußern auf das Fett keine chemische Wirkung. Geronnene Milch kann durch geringe Mengen Sichler'scher Lösung wieder homogen gemacht werden, sodaß man sie wieder abmessen und weiterbehandeln kann, wie normale Milch. Das Fett scheidet sich ohne Anwendung der Zentrifugalkraft quantitativ ab. Das Verfahren ist billiger als die acidbutyrometrischen Verfahren. Die Einzelbestimmung erfordert weniger Arbeit, aber mehr Zeit, da das Ablesen der Fettsäule nicht vor Ablauf von 30 Minuten geschehen soll. Bei Benutzung der Zentrifugalkraft kann die Untersuchung schneller beendet werden.

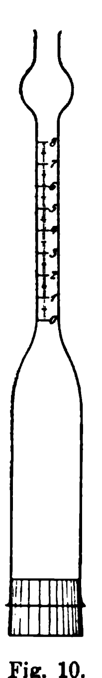


Fig. 10.

A. Kirsten.

Constantin Kollo: Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. (Pharm. Post 1904, **37**, 305—306.) — Das Ver-

fahren bildet eine Modifikation der Methode von Bonnema (Z. 1899, **2**, 863) und beruht auf folgender Erwägung: N ccm reinen Äthers besitzen, bei der Temperatur t gewogen, das Gewicht x. N ccm desselben Äthers, welche verwendet wurden zur Extrahierung von n ccm Milch, besitzen, bei derselben Temperatur t gewogen, das Gewicht x + x', d. i. das ursprüngliche Gewicht, vermehrt um das Gewicht des aufgenommenen, oder, besser ausgedrückt des gelösten Milchfettes. Da x, das Gewicht des reinen Äthers, bekannt ist, so ist es ein leichtes, das Gewicht x' des gelösten Milchfettes zu erfahren und ebenso die Menge Fett, die die verwendete Milch enthält. Die Ausführung geschieht folgendermaßen: 10 ccm Milch werden in ein 100 ccm-Fläschchen abpipettiert, 1,5 ccm 20 %-iger Kalilauge zugefügt, umgeschüttelt und 25 ccm Äther zugegeben. Nun wird 5 Minuten geschüttelt, dann das Glas in kaltem Wasser abgekühlt, 2 g gepulverter Traganth zugesetzt und wiederum durchgeschüttelt, worauf sich der Äther klar abscheidet. Man bringt 10 ccm von letzterem in ein getrocknetes und gewogenes Fläschchen mit Glasstopfen und wägt. Hierauf entleert man das Fläschchen, reinigt und trocknet es, mißt 10 ccm von dem zur Extraktion des Milchfettes verwendeten Äther hinein und bestimmt bei derselben Temperatur dessen Gewicht. Die Differenz zwischen den beiden Äthergewichten bildet das Gewicht des in 10 ccm Äther gelösten Milchfettes. Multipliziert man diese Zahl mit 25 und dividiert durch das spezifische Gewicht der Milch, so erhält man die Gewichtsprozente Milchfett. Um bei der jedesmaligen Milchfettbestimmung die Wägung des reinen Äthers zu ersparen, bestimmt man ein für allemal das Gewicht von 10 ccm Äther der Vorratflasche. — Einige vom Verf. mitgeteilte Resultate nach diesem Verfahren zeigen keine sehr befriegende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der gewichtsanalytischen Methode. *C. A. Neufeld.*

H. Matthes und **Fritz Müller**: Über die Untersuchung des Milchserums mit dem Zeiß'schen Eintauch-Refraktometer. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, **11**, 62.) — In ihrer Arbeit über den Nachweis von gewässerter Milch (Z. 1905, **9**, 279) schlagen E. Leach und C. Lythgoe die Verwendung des Zeiß'schen Eintauch-Refraktometers vor. Denselben Vorschlag haben Verff. schon früher gemacht (Z. 1905, **9**, 37) und sind auch im wesentlichen zu denselben Schlüssen gelangt wie Leach und Lythgoe. Da letztere die Arbeit der Verff. nicht erwähnen, stellen diese ausdrücklich ihre Priorität fest. *C. A. Neufeld.*

Lindet und **L. Ammann**: Über das fortschreitende Reifen der Käse. (Compt. rend. 1904, **138**, 1640—1643.) — Die Verff. haben an drei verschiedenen Käsesorten (Camembert, Port-Salut, Schweizerkäse) die Umwandlung des Kaseins in lösliche Stickstoffverbindungen verfolgt und die nachstehenden Zahlen erhalten:

		Stickstoff in % des feuchten Käses			Löslicher Stickstoff in % des Gesamt-Stickstoffs	Ammoniak-Stickstoff in % des löslichen Stickstoffs
		gesamter	löslicher	als Ammoniak		
Camembert	23. März	2,22	0,18	Spuren	8,1	—
	1. April	2,35	0,49	0,022	20,8	4,5
	21. April	2,37	1,84	0,236	77,6	12,8
	27. April	2,32	2,00	0,284	86,1	14,2
Port Salut	23. März	3,85	0,23	Spuren	5,9	—
	1. April	3,87	0,59	0,009	15,3	1,5
	27. April	4,21	0,68	0 012	16,1	1,7
	11. Mai	4,11	0,83	0,019	20,2	2,3
Schweizerkäse	23. März	4,08	0,15	Spuren	3,7	—
	1. April	4,05	0.33	0.005	8,1	1,5
	11. Mai	4,38	0,62	0,012	14,1	1,9
	18. Juni	4,38	0,66	0,024	15,1	3,6

Da die inneren Teile der Käse feuchter sind als die äußeren Schichten, so geht auch die Umwandlung des Kaseins daselbst schneller vor sich. Bei einem Camembert zeigten die äußeren Schichten einen Wassergehalt von 48,7 % und vom Gesamtstickstoff waren 68,7 % wasserlöslich, während die entsprechenden Zahlen für den inneren Teil 53,3 bezw. 88,0 betrugen. Die bedeutend schneller vor sich gehende Zersetzung des Camembert ist durch dessen alkalische Reaktion bedingt. Versetzt man frischen, im normalen Zustande sauer reagierenden Schweizerkäse mit Ammoniak, dann geht auch hier die Zersetzung schneller vor sich. Das Reifen des Schweizerkäses ist mit der Bildung flüchtiger Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure) verbunden, deren Menge bei einem Versuche von 0,08 auf 0,64 % stieg, während beim Reifen des Camembert durch die schnelle Zersetzung des Milchzuckers etwas Buttersäure (0,09 %) gebildet wird, die im weiteren Verlaufe der Reife nur wenig angegriffen wird. Die flüchtigen Säuren entstehen nicht aus dem Butterfett; dieses nimmt an dem Reifeprozeß überhaupt nicht teil. Ein Schweizerkäse, der aus vollständig entrahmter Milch hergestellt worden war, ergab ebensoviel flüchtige Säuren als gewöhnlicher. Das Fadenziehendwerden des Schweizerkäses in warmem Wasser (45—50°) ist nicht auf eine besondere Modifikation des Kaseins, sondern auf die Gegenwart von Säure zurückzuführen. Durch Zusatz von Milchsäure zum ammoniakalischen Camembert kann man auch diesen fadenziehend machen. Die stärkere Zersetzung des Camembert zeigt sich auch in dem Verhalten der löslichen Stickstoffverbindungen gegen Säuren. Während beim Camembert kaum ein Niederschlag entsteht, erhält man beim Schweizerkäse eine voluminöse flockige Fällung.

A. Hebebrand.

B. Sjollema: Fettbestimmung in Käse. (Chemisch Weekblad 1904, 1, 431—435.) — Bekanntlich ist die Fettbestimmung in Käse und einigen anderen Stoffen mit Schwierigkeiten verbunden. Die Extrahierung mit Äther, nachdem man den Käse bei 100° C. getrocknet hat, gibt zu niedrige Resultate, wie lange man die Extrahierung auch fortsetzt. Nach der Ansicht des Verfassers rührt dies wahrscheinlich daher, daß das Fett von Eiweißkörpern umgeben ist, die durch die Erhitzung koaguliert worden sind, sodaß das Fett nicht mehr aufgelöst werden kann. Ist diese Voraussetzung richtig, so würde man ohne Erhitzung gute Ergebnisse bekommen. Dieser Gedanke veranlaßte Verf. auf drei verschiedene Weisen Fettbestimmungen vorzunehmen. a) 6 g Käse wurden feingerieben mit oder ohne Beimischung von Sand, in einem Leuchtgasstrom bei 100° C. getrocknet und dann in einem Soxhlet'schen Apparat extrahiert. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, wurde das Fett während $1^1/_2$ Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet. b) In derselben Weise wie bei a), jedoch wurde der Käse nicht im Leuchtgasstrome, sondern in einem Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure, also ohne Erwärmung getrocknet. c) Nach der Methode von Bondzynski, bei der die Eiweißkörper durch Erwärmung mit starker Salzsäure gelöst werden. Die Reinheit des extrahierten Fettes wurde mit dem Refraktometer kontrolliert. Methode a gibt viel zu niedrige Resultate; die Differenzen zwischen den Fettgehalten nach Methoden a und c (Bondzynski) betragen 1,35—3,95 %. Die Methode b gibt mit der Bondzynski'schen Methode gut übereinstimmende Resultate; aus den Zahlen geht aber hervor, daß es durchaus notwendig ist, den Käse sehr fein zu reiben, auch wenn man im Exsikkator trocknet. Dieses gelingt am besten, wenn man den Käse mit ein wenig 96 %-igem Alkohol verreibt. Mit der Methode von Bondzynski genau übereinstimmende Resultate bekam Verf. auf folgende Weise: 3 g Käse werden mit 5 ccm Alkohol (96 %) in einem Mörser verrieben und die Masse mit 50 ccm Äther übergossen. Man läßt einige Zeit stehen und schüttelt öfters um. Nun wird durch ein dichtes Filter filtriert, mit Äther ausgewaschen und das Fett getrocknet und gewogen. — Der Alkohol beeinflußt das Ergebnis nicht.

J. G. Maschhaupt.

H. L. Visser: Fettbestimmung in Käse und Futtermitteln. (Chemisch Weekblad 1904, 1, 424—431.) — Verf. unterwirft die Methoden von N. Gerber, S. Bondzynski und die übliche Methode der Ätherextraktion einer genauen Prüfung. Die Ergebnisse werden verglichen mit dem Fettgehalt des Käses, welcher aus den gebrauchten Mengen Milch mit bekanntem Fettgehalt, dem Fettgehalt der Molken und dem Gewicht des produzierten Käses berechnet sind. Bei dem Extraktionsverfahren wurden 5 g Käse mit Sand verrieben, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann die Masse im Soxhlet'schen Apparat extrahiert. Nach sechs Stunden wurde die Masse feingerieben und aufs neue extrahiert. Die Methode Bondzynski wurde mit einer kleinen Abänderung ausgeführt. In einem tarierten Kölbchen wurden 3—5 g Käse abgewogen, 10 ccm Salzsäure (von 20—25 %) zugefügt und das ganze 10 Minuten schwach gekocht; nach Abkühlung wurde eine genau abgemessene Menge Petroleumäther (Siedepunkt 50—60°) hinzugefügt, das Kölbchen mit einem mit Wasser angefeuchteten Kork verschlossen und einige Male geschüttelt. Nach völliger Trennung der Flüssigkeiten wurde ein aliquoter Teil abpipettiert, der Petroleumäther abdestilliert und der Rückstand ½ Stunde bei 100° C. getrocknet. — Die nach der Gerber'schen und der Bondzynski'schen Methode erhaltenen Zahlen stimmen genügend mit dem berechneten Fettgehalt überein. Die Extraktionsmethode gab Resultate, welche bis zu 3 % zu niedrig waren. Klebermehl und Fleischmehl lösen sich wie Käse beinahe vollständig beim Kochen mit Salzsäure. Bei der Fettbestimmung in diesen Futtermitteln kann also die Bondzynski'sche Methode auch angewendet werden. Dieses ist nicht der Fall bei den cellulosehaltigen Futtermitteln. Bei diesen hat Verf. Gebrauch gemacht von der von Berntrop für Fettbestimmung in Brot angegebenen Methode. 5—10 g des Stoffes werden mit 100 ccm 10 %-iger Salzsäure in einem Becherglase während ½ Stunde schwach gekocht. Nach Abkühlung und Verdünnung mit Wasser wird abfiltriert, der Rückstand mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und das Filter mit dem Rückstand in einer Papierhülse in einem Gasstrome getrocknet. Auf die übliche Weise wird nun das Fett extrahiert. In allen Fällen wurde mit dem Salzsäure-Verfahren ein bedeutend höherer Fettgehalt gefunden als mit der Ätherextraktionsmethode. Eine Ausnahme machten Fleischmehl und Erdnußkuchen. Aus Fleischmehl wurde mit Äther 1,5 % mehr extrahiert; aus dem Fette konnte aber durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure ein Stoff isoliert werden, welcher bei Abdampfung der Säure auskrystallisierte (Kreatin oder Kreatinin?). — Verf. hat gezeigt, daß das Plus bei dem Salzsäureverfahren wirklich vom Fett herrührt. *J. G. Maschhaupt.*

Milchleistungsergebnisse von Allgäuer Kühen. (Mitteil. milchwirtsch. Vereins im Allgäu 1904, 18, 261.)

E. Guarini: Keimfreie Milch durch Elektrizität. (Elektrochem. Zeitschr. 1904, 11, 125; Chem.-Ztg. 1904, 28, Rep. 323.)

Czaplewski: Über Versuche mit dem Loock'schen Apparat zur Herstellung von Säuglingsmilch. (Centrbl. allgem. Gesundheitspflege 1904, 23, 429—439.)

Butter, Speisefette und Öle.

P. Pastrovich: Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette. (Monatsh. f. Chem. 1904, 25, 355—364.) — Verf. hat bei der Fortsetzung seiner Versuche über den Einfluß der Gegenwart verschiedener Eiweißkörper auf Fette (Z. 1904, 7, 238) beobachtet, daß besonders Leimsubstanz eine große Fett spaltende Wirkung ausübt. Er untersuchte nun, ob die Spaltung in noch vollkommenerer Weise bei Anwendung eines natürlichen Gemisches von Fett mit Leimsubstanz, wie dies die rohen tierischen Fette darbieten, vor sich geht und vor allem, ob und durch welche einfachen Mittel es möglich wäre, das Rohfett quantitativ in Fettsäuren und Glycerin

zu zerlegen. Zunächst wurden die Untersuchungen Dieterich's (Z. 1900, 3, 434) wiederholt und insofern andere Ergebnisse erhalten, als die Selbstspaltung in der Regel in viel schnellerer Zeit erfolgte und bedeutend höhere Säurezahlen lieferte. Die Untersuchungsergebnisse des Verf.'s sind in mehreren Tabellen niedergelegt. Sie sprechen für die Annahme, daß die Spaltung des Rohtalgs wahrscheinlich durch die Zersetzungsprodukte der Leimsubstanz der das Fett einhüllenden Membranen verursacht wird, was ja auch durch die Erfahrung der Praxis bestätigt wird. Wurden Membranen von rohem Talg isoliert und an der Luft getrocknet, fein zerhackt, mit Kottonöl und Wasser zusammen in verschlossenen Flaschen im Dunkeln bei 35° unter täglich einmaligem Umschütteln stehen gelassen, so trat Spaltung ein, die bei Gegenwart von 10 % Membranen größer war, als bei Anwendung der halben Menge. Schwefelsäure verlangsamte die Fettspaltung bedeutend; bei Gegenwart von Kalilauge wurde sie nur in den ersten Tagen verzögert, setzte dann stärker ein, um schließlich mit der Spaltung des nur mit Membranen und Wasser versetzten Öles ziemlich gleichen Schritt zu halten. — Bei der Untersuchung von Rohtalg verschiedener Körperteile zeigten sich auffallende Unterschiede in der Geschwindigkeit der Spaltung. Durch zugesetztes Wasser wird die Spaltung immer, in einzelnen Fällen sehr erheblich befördert; es scheint also die Menge des im Rohfett enthaltenen Wassers zur Spaltung des Fettes und zugleich zum vollständigen Abbau der Eiweißkörper nicht zu genügen. Der die größte Beschleunigung der Spaltung hervorbringende Wasserzusatz liegt zwischen 12 und 18 %. Durch Ammoniak oder Kalilauge in sehr geringer Menge wird die Spaltung bedeutend befördert, größere Mengen wirken verzögernd. Zugleich tritt bei den geringen Mengen Alkalis ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Verdünnte Mineralsäuren wirken verzögernd auf die Spaltung, ebenso 2 %-ige Chloralhydratlösung; 2 %-ige Sublimatlösung hebt die Spaltung nahezu auf. Die Ergebnisse der Versuche, durch Zusatz von Rohtalg zu anderen Fetten die Spaltung auf diese zu übertragen, waren ungleich. Die durch Ausschmelzen der Reaktionsmassen erhaltenen Fettsäuren enthalten geringe Mengen Ammoniakseifen. Beim Schmelzen der Proben unter Zusatz verdünnter Säuren trat bei allen nur mit Wasser oder mit Alkalien versetzten Proben starker Geruch nach Ameisensäure auf, die auch durch Reaktionen nachgewiesen werden konnte. Ein Enzym aus den Membranen oder dem Fett zu isolieren gelang nicht; das Vorhandensein von aeroben Mikroben ist wahrscheinlich und eine Wechselwirkung (Katalyse) zwischen den Umsetzungsprodukten der Eiweißkörper und denen der Fette anzunehmen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *G. Sonntag.*

R. Fanto: Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 919—928.) — Für die theoretische Erklärung des Vorganges der Verseifung stehen sich zwei Anschauungen gegenüber; nach der einen ist die Reaktion eine quadrimolekulare: auf ein Molekül Triglycerid wirken gleichzeitig drei Moleküle Kaliumhydroxyd, nach der anderen eine stufenweise verlaufende, sich aus drei aufeinanderfolgenden bimolekularen Reaktionen zusammensetzende. Verf. führt die einschlägigen Arbeiten von Geitel, Henriques, Lewkowitsch, Balbiano an (Z. 1899, **2**, 380; 1900, **3**, 769; 1904, 8, 426) und betont, daß die Untersuchung des Reaktionsverlaufes, welche die Entscheidung bringen würde, erst dann aussichtsreich erscheine, wenn ein passendes Lösungsmittel gefunden ist, das gestattet, die Messungen in homogener Lösung vorzunehmen. Auf analytischem Wege ist eine Aufklärung des Sachverhalts nur zu erwarten, wenn dieser zur Annahme der stufenweise erfolgenden Verseifung führt, d. h. wenn es gelingt, Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung von Mono- und Diacylhydrin zu gewinnen. Die Versuche wurden unter den für stufenweise vor sich gehende Verseifung günstigsten Bedingungen (Verwendung unzureichender Kalimengen und rechtzeitige Unterbrechung des Prozesses) mit Olivenöl, Talg, reinem

Tristearin angestellt und führten Verf. zu folgenden Schlüssen: 1. Das Vorhandensein von Di- und Monoacylhydrinen in partiell verseiften Fetten ist nicht nachweisbar. 2. Die Verseifung von Fetten durch Kali in inhomogener Lösung verläuft praktisch quadrimolekular. *G. Sonntag.*

J. B. Hannay: Notiz über die höheren Glyceride. (Proc. Chem. Soc. 1904, **20**, 258—260.) — Die höheren Glyceride, wie z. B. gereinigtes Stearin, Olivenöl, Leinöl, Kastoröl, Baumwollensaatöl, Rapsöl und Erdnußöl, sind alle befähigt, sich mit Bleioxyd zu verbinden und zwar werden diese Verbindungen erhalten, wenn man die betreffenden Öle mit fein verteilter Bleiglätte im Überschuß bei 170—180° erhitzt und das Produkt mit Chloroform, Petroleum oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die erhaltenen Körper sind wachsähnlich und zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnen bei 120° weich zu werden, sind bei 150—160° dickflüssig, bei 190° leichtflüssig und zersetzen sich bei etwa 280°. — Die Zusammensetzung des Oleinderivats kann durch folgende Formel dargestellt werden: $C_3H_5O_3 : Pb_3(C_{18}H_{33}O_2)_3$; die drei Bleiatome ersetzen sechs Wasserstoffatome und zwar drei im Glycerinmolekül und drei im Ölsäuremolekül. Wahrscheinlich stellt diese Verbindung die erste Verseifungsstufe durch Bleioxyd dar. In Äther gelöst, wird sie durch kaltes Wasser nach folgender Gleichung zersetzt:

$$2\,(C_{57}H_{104}O_6 \,.\, 3\,PbO) + 3\,H_2O = 2\,(C_3H_8O_3) + 3\,(C_{18}H_{33}O_2)_2 \,.\, Pb \,.\, PbO,$$

indem Glycerin und basisches Bleioleat gebildet werden. — Bleiglycerinoleat, sowie das entsprechende Stearat, Linoleat, Ricinoleat gleichen insofern dem Quecksilberthymolacetat als sie mit Bleiacetat eine Doppelverbindung bilden. — Die neuen Verbindungen sind sehr stabil und werden durch fraktionierte Fällung nicht angegriffen; auch läßt sich das Blei nicht durch metallisches Natrium, Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd ersetzen. Die freien Bindungen der ungesättigten Glyceride werden durch die Verbindung mit Bleioxyd nicht beeinflußt, denn die Jodzahl bleibt unverändert. Der durch Vereinigung von Bleiglycerinoleat mit Chlorschwefel entstehende Körper ist den Produkten ähnlich, welche im allgemeinen durch die Einwirkung von Chlorschwefel auf ungesättigte Glyceride erhalten werden. — Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Öle konnte ein Additionsprodukt vom Typus der Brom-, Jod- und Sauerstoffadditionsprodukte dargestellt werden, wobei der Chlorschwefel wie ein zweiwertiges Radikal die freie Bindung sättigte. — Über die Existenz von Hazura's Linolen- und Isolinolensäure mit sechs freien Bindungen brachten die mit zahlreichen Proben vorgenommenen Untersuchungen keine Klarheit, denn alle Jodzahlen lagen unterhalb der Grenze für reine Leinölsäure mit vier freien Bindungen, ein Ergebnis, das mit dem von Reformatzky übereinstimmt. — Verf. weist zum Schluß noch darauf hin, daß Hazura's Trennungsmethode mit Alkalipermanganat eine sehr verschiedenartige Wirkung ausübt, insofern als die Oxydation weiter geht als bis zur Bildung von Oxysäuren, woraus geschlossen werden könne, daß eine Säure mit einer höheren Jodzahl, als vier freien Bindungen entspricht, in der Natur nicht existiert. *A. Oelker.*

A. J. Swaving: Versuche zur Bestimmung der Ursachen des Auftretens niedriger Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren in niederländischer Butter im Jahre 1902. Dritte Folge. (Landbouwkundig Tijdschrift 1903, **11**, 376—394.) — Die im Spätsommer 1902 angestellten Fütterungsversuche sind eine Fortsetzung der in 1900 und 1901 vom Verf. gemachten Versuche. Hauptsächlich kam es diesmal darauf an, zu bestimmen, ob Rohrzucker imstande sei, dem Sinken der Sättigungszahlen vorzubeugen. Der Zucker wurde den Versuchstieren verabreicht als raffinierter Zucker (2 kg), Melasse (4 kg) und Futterrüben (25 kg). Aus diesen Versuchen geht folgendes hervor: die Futterrüben sind imstande nicht nur nach dem Aufstallen, sondern auch beim Weidegang die Sättigungszahl bedeutend zu erhöhen. Daß dieses dem Zucker der Futterrüben zuzuschreiben ist, kann aus

diesen Versuchen nicht gefolgert werden, weil die Melassefütterung und die Zuckerfütterung Ergebnisse geliefert haben, welche nicht zu der Wirkung der Futterrüben stimmen. Angesichts des merkwürdig günstigen Einflusses des eingesäuerten Grünfutters erscheint die Annahme nicht ungerechtfertigt, daß nicht der Zucker die Hauptrolle spielt, sondern daß es Eiweißkörper sind, welche infolge der beginnenden Gärung in nichtproteinartigen Stickstoffverbindungen zerlegt werden, aus welchen in dem tierischen Organismus Verbindungen mit flüchtigen Fettsäuren sich ergeben. Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß leicht zerlegbare Kohlenhydrate einen günstigen Einfluß auf die Bildung der flüchtigen Fettsäuren üben, wenn sie zugleich mit solchen Stoffen, die in einem Anfangsstadium der Gärung sind oder äußerst leicht gären (Futterrüben), den Kühen gegeben werden. *J. G. Maschhaupt.*

A. J. Swaving: Mitteilung über die Sättigungszahlen der flüchtigen Fettsäuren von Molkereibutter aus neun Genossenschafts-Molkereien in Zeeland und im westlichen Teil von Nord-Brabant, veranlaßt durch eine Enquête im Jahre 1901—1902. (Landbouwkundig Tijdschrift 1903, **11**, 417—423.) — Bei der gerichtlichen Untersuchung von Butter begegnete man oft Butter, bei der die üblichen Verfahren zum Nachweise fremder Beimischungen ein negatives Ergebnis liefern, trotzdem die Reichert-Meißl'sche Zahl mit Rücksicht auf die Jahreszeit für normale Butter zu niedrig war. Ein direkter Beweis für die Verfälschung ist in diesem Falle nicht zu erbringen. Handelsbutter ist aber immer ein Gemisch von Butter einer großen Anzahl Kühe und demzufolge ist die Reichert-Meißl'sche Zahl immer eine Durchschnittszahl. Bei Abweichung dieser Zahl bei gerichtlichen Butterproben von der Durchschnittszahl kann trotzdem durch deduktive Beweisführung eine Verfälschung nachgewiesen werden. Der Zweck dieser Enquête war, für Zeeland und den westlichen Teil Nord-Brabants die durchschnittlichen Zahlen für die verschiedenen Zeiten des Jahres festzustellen. Zweimal monatlich wurde Butter von sechs Molkereien aus Zeeland und drei aus Nord-Brabant untersucht. Verf. hat für jede Molkerei (400—500 Kühe) die Reichert-Meißl'schen Zahlen graphisch dargestellt. Die sechs Kurven der Molkereien in Zeeland weichen nur unbedeutend voneinander ab; dasselbe gilt für die drei Kurven für Nord-Brabant. Zwischen den graphischen Darstellungen für Zeeland und denjenigen für Nord-Brabant besteht aber ein großer Unterschied: in Nord-Brabant sinkt die Reichert-Meißl'sche Zahl niemals so tief, wie in Zeeland. Dieses ist der sorgfältigeren Pflege des Viehes in Nord-Brabant zuzuschreiben, wodurch die direkten und indirekten schädlichen Einflüsse des Wetters (die Monate Juli und August 1901 waren sehr heiß und trocken) zum größten Teil aufgehoben werden. In Zeeland betrug die niedrigste Reichert-Meißl'sche Zahl 22,6 im Juli 1901, die höchste 33,7 im April 1901; in Nord-Brabant war die niedrigste 25,4 im Juli 1901 und die höchste 31,9 im März 1901. *J. G. Maschhaupt.*

F. H. van Leent: Über die Fettsäuren der Butter und des Kokosfettes. (Chemisch Weekblad 1903, **1**, 17—23.) — Henriques (Z. 1899, **2**, 385) bestimmte das Molekulargewicht der löslichen flüchtigen Fettsäuren in normaler und in anormaler Butter. Er sprach die Vermutung aus, daß Butter mit einer anormalen Reichert-Meißl'schen Zahl sehr wohl eine gleiche Menge flüchtiger Fettsäuren enthalten könne als Butter mit einer normalen Reichert-Meißl'schen Zahl, jedoch Fettsäuren mit einem größeren mittleren Molekulargewicht. Diese Vermutung hat sich aber nicht bestätigt. Von größerer Bedeutung ist nach dem Verf. die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren, welche nach dem Abdestillieren der flüchtigen Fettsäuren in dem Kolben zurückbleiben. Henriques fand für das Molekulargewicht 258—263 und Verf. 257,9—263,8. Butter mit einer anormalen Reichert-Meißl'schen Zahl gab nichtflüchtige Fettsäuren mit demselben Molekular-

gewicht. Verfälschung mit Margarine (Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren 270—285) würde sich durch Erhöhung des Molekulargewichtes zu erkennen geben, während ein Zusatz von Kokosfett (Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren etwa 214) diesen Wert herunterdrücken würde. — Verf. teilt noch ein auf anderer Grundlage beruhendes Verfahren zum Nachweise von Kokosfett mit. Destilliert man bei reiner Butter anstatt 110 ccm 220 ccm und titriert man nun die flüchtigen unlöslichen Fettsäuren, so ist das Ergebnis nur wenig höher, als wenn man 110 ccm abdestilliert. Bei Kokosfett ist dagegen die Menge der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren viel größer, wenn man 220 ccm abdestilliert anstatt 110 ccm; in dem ersten Falle waren zur Sättigung der Fettsäuren 25,6 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge erforderlich, in dem zweiten Fall dagegen nur 15,5 ccm. *J. G. Maschhaupt.*

H. Schlegel: Butteruntersuchung. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 20—21.) — Bei 13 mit Margarine verfälschten Butterschmalzproben lagen die Verseifungszahlen zwischen 214,8 und 226,8; die Reichert-Meißl'schen Zahlen zwischen 16,6 und 28,5; die Jodzahlen zwischen 39,2 und 52,4. Bei 5 mit Kokosfett verfälschten Proben lagen diese Zahlen bei 237—245,9; 19,6—22,2 und 21,8—23,6. Bei 2 mit Schweinefett verfälschten Proben war die Verseifungszahl 218,8 und die Reichert-Meißl'sche Zahl 21,8 bezw. 22,2. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß bei der Feststellung einer Verfälschung von Butterschmalz die Jodzahl oft bessere Anhaltspunkte liefern kann, als die Köttstorfer'sche oder Reichert-Meißl'sche Zahl. — Ein selbst bei Winterkälte teilweise flüssig gebliebenes Butterschmalz besaß eine Verseifungszahl von 240,9, Reichert-Meißl'sche Zahl 37,3, Refraktometerdifferenz —0,6. *C. Mai.*

H. Schlegel: Prüfung des Schweinefettes. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 22—23.) — Bei der chemischen Prüfung des Schweinefettes auf Reinheit wird nunmehr die Refraktometer-, Verseifungs- und Jodzahl bestimmt, sowie die Halphen'sche Reaktion ausgeführt, weil nach dem neueren Standpunkte über den Nachweis einer Verfälschung des Schweinefettes die Ermittelung der Refraktometerzahl allein keine ausreichende Vorprüfung darstellt. Ebenso wird stets auf die sämtlichen Stoffe geprüft, die nach § 5 Abs. 3 Anlage D der Ausführungs-Bestimmungen zu dem Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetz verboten sind, denn bei der gegenwärtigen Bestimmung, daß in allen Fällen auf Borsäure und deren Salze und, falls die Prüfung darauf ergebnislos verläuft, noch auf einen der übrigen Stoffe je nach Lage des Falles zu prüfen sei, bleibt es mehr dem Zufall überlassen, wenn der Zusatz eines verbotenen Stoffes außer Borsäure gefunden wird. Für diese Prüfung findet das folgende kombinierte Verfahren, dessen Zuverlässigkeit durch Gegenversuche festgestellt worden ist, Anwendung: 200 g geschmolzenes Fett werden mit 200 ccm Wasser von 50° in einem Glaskolben von 500 ccm Fassungsraum während 5 Minuten gut durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten wird der wässerige Auszug filtriert und in vier gleiche Teile geteilt. Von einem Teil wird nach dem Ansäueren mit Phosphorsäure ungefähr ein Viertel abdestilliert und von dem Destillat die eine Hälfte mit Fuchsinschwefliger Säure auf Formaldehyd geprüft, die andere auf Schweflige Säure durch Überführung mit Jodlösung in Schwefelsäure und Nachweis mit Baryumchlorid. Es läßt sich dadurch feststellen, ob Formaldehyd, Schweflige Säure und deren Salze, sowie Unterschwefligsaure Salze vorhanden sind. Der zweite Teil der wässerigen Ausschüttelung wird abgedampft. Anwesende Alkali-Hydroxyde und Karbonate machen sich durch ihre stark alkalische Reaktion bemerkbar. Auch das Vorhandensein von Erdalkalihydroxyden kann auf diese Weise erkannt werden. Der spezielle Nachweis dieser Verbindungen wird nach den bekannten analytischen Methoden vorgenommen. Zur Prüfung auf Erdalkalikarbonate muß das mit warmem Wasser ausgeschüttelte Fett noch einmal mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, diese

abfiltriert und für sich eingedampft werden. Der Rückstand ist dann nach den bekannten Methoden auf Calcium und Magnesium, nötigenfalls auch auf Baryum und Strontium zu prüfen. Der dritte Teil der wässerigen Ausschüttelung wird durch Zusatz von Natriumkarbonatlösung alkalisch gemacht und ebenfalls abgedampft. Ein Teil des Rückstandes wird mit Hilfe der Curcuma- oder Flammenreaktion auf Borsäure, der andere auf Fluor in der üblichen Weise geprüft. Der vierte Teil der wässerigen Ausschüttelung findet zunächst zur Prüfung auf Salizylsäure Verwendung. Er wird zu diesem Zweck mit Äther extrahiert; alsdann dampft man ihn ab und prüft einen etwaigen Rückstand durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf chlorsaure Salze. *C. Mai.*

H. Schlegel: Die Reaktion nach Baudouin in Mohnöl. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 25.) — Von einem Mohnölfabrikanten war die Behauptung aufgestellt worden, die Reaktion nach Baudouin auf Sesamöl könne durch Zersetzungsprodukte von Eiweißstoffen hervorgerufen werden. Es wurde deshalb aus Saloniki-, Levantiner- und deutschem Mohnsamen Öl selbst ausgepreßt und in ungereinigtem Zustande belassen. Bei der innerhalb eines Zeitraumes von $^3/_4$ Jahren zeitweise angestellten Probe nach Baudouin trat nicht die geringste Rotfärbung ein, ein neuer Beweis dafür, daß, sobald Mohnöl die Reaktion nach Baudouin gibt, diese nur durch einen Gehalt an Sesamöl bedingt ist. *C. Mai.*

Harry Snyder: Weizenöl. (Seifenfabrikant 1904, **24**, 417—418.) — Der Ölgehalt des Weizenkorns beträgt etwa 1,0—1,8%, im Durchschnitt 1,4% und zwar ist dieses Öl ausschließlich in dem Keim des Weizenkorns, der etwa 8% des eigentlichen Kornes ausmacht, enthalten. Bisher hat man diesem Öl wenig Aufmerksamkeit geschenkt und die Keime zum größten Teil mit den übrigen Abfällen als Viehfutter verwendet, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß es nicht gelingen wollte, das Öl durch Auspressen zu erhalten. Das Weizenöl läßt sich nun leicht nach einer ähnlichen Methode, wie sie neuerdings zur Erzeugung von Leinöl angewendet wird, aus den Keimen durch Lösungsmittel, wie z. B. Äther, Benzin und einige Sorten Gasolin extrahieren. Das auf diese Weise gewonnene rein gelb gefärbte rohe Öl gehört nicht zu den trocknenden Ölen und läßt sich deshalb zur Herstellung von Farben nicht verwenden. Es hat laxierende Wirkungen und auch eine geringe Neigung ranzig zu werden. Beide Mängel lassen sich aber ohne Zweifel durch Raffinieren beseitigen, sodaß alsdann ein wertvolles Tafelöl erhalten wird. Im rohen Zustande kann das Weizenöl ferner in der Seifenfabrikation und für sonstige industrielle Zwecke Verwendung finden. Was die Ausbeute betrifft, so liefert eine Tonne Weizenkeime im Durchschnitt 280 Pfund bezw. 30 Gallonen Öl, wobei etwaige Verluste bereits reichlich in Anrechnung gebracht sind. — Der Extraktionsrückstand läßt sich wie andere Ölkuchenmehle als Viehfutter verwenden, und zwar eignet er sich für diesen Zweck besser als die ölhaltigen Keime, da diese wegen der laxierenden Wirkung des Öls nicht in zu großer Menge verfüttert werden dürfen. Durch die Extraktion des Öles wird übrigens auch noch der Ertrag an Mehl erhöht, da die Anwesenheit des Öles die vollständige Ausscheidung des Mehles verhindert. *A. Oelker.*

Balland: Über die Samen des Baobab. (Journ. Pharm. Chim. 1904, [6] **20**, 529—531.) — Der Baobab, botanisch Adansonia, gehört zu den Malvaceen; beheimatet im tropischen Afrika, wird er in Asien und Amerika angebaut. Die Früchte sind unter dem Namen „Affenbrot" bekannt, ihr frisches oder getrocknetes Fleisch dient den Negern als Nahrung. Die Samen besitzen eine harte, holzige Schale von kaum 1 mm Stärke, ihr Kern ist weiß. Sie sind 16—17 mm lang und wiegen ungefähr 1 g. 100 g Samen bestehen durchschnittlich zu 63,3 g aus Kernen und 36,7 g aus Schale. Die Kerne enthalten 5,4 g Wasser, 17 g Stickstoffsubstanz,

63,2 g Fett, 9,72 g Extraktivstoffe, 1,05 g Cellulose, 3,55 g Asche und 1,34 g Phosphorsäure. Die Extraktivstoffe enthalten keine Stärke. Die Baobabsamen sind also, wie die Copra, zu den ölreichsten Samen zu rechnen. Das Baobabfett dient denselben Zwecken wie die Butter aus der Kariténuß. Die Eingeborenen von Madagaskar gewinnen es wie jene durch Auskochen der zerkleinerten Samen mit Wasser. Das Baobabfett ist bei 15° eine körnige weißliche Masse, welche bei 25° weich wird und bei 34° ganz flüssig ist. In diesem Zustande besitzt es die Farbe des Olivenöls von Tunis und zeigt einen ziemlich angenehmen Geruch und einen milden Geschmack ohne jede Ranzigkeit. Letztere trat nach 8--9 Monaten noch nicht auf. Das Baobabfett eignet sich vorzüglich zu Nahrungszwecken, besonders zur Herstellung von Pflanzenbutter, ebenfalls dürfte es sich in der Parfümerie zur Fabrikation feiner Luxusseifen und Öle bewähren. *C. A. Neufeld.*

Winckel: Über belichtete Fette. (Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 1904, **42**, 1123 bis 1124; Chem. Centrbl. 1904, II, 1522). — Vergl. Z. 1905, **9**, 90.

F. H. van Leent: Die bei der Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen. (Chemisch Weekblad 1904, **1**, 773—782; Chem. Centrbl. 1904, II, 1520.)

Patente.

Eugen Bergmann in Ohlau i. Schl. und **Theodor Berliner** in Berlin: Verfahren zur Entfernung des in den festen Extraktionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels. D.R.P. 157406 vom 23. Juni 1903. Zusatz zum Patent 156062 vom 28. Oktober 1902. (Patentbl. 1905, **26**, 220.) — Nach dem Verfahren des Hauptpatents 156062 wird das Extraktionsmittel aus dem extrahierten Material dadurch verdrängt, daß dieses mit säure- und alkalihaltigem Wasser behandelt wird. Dieses Verfahren kann nun dadurch vereinfacht werden, daß dem Extraktionsgut zur Erhöhung der molekularen Anziehungskraft die Säure oder das Alkali vor der Extraktion zugesetzt wird, worauf dann die Entfernung des Extraktionsmittels aus dem Material durch einfachen Wasserzusatz bewirkt wird. Für die praktische Ausführung sind oft nur geringe Mengen dieser Zusätze nötig, sodaß die Säure oder das alkalische Reagens auch in Gasform zugeführt werden kann, wenn z. B. Salzsäure, Schweflige Säure bezw. Ammoniak verwendet werden.

Eugen Bergmann in Ohlau i. Schl. und **Theodor Berliner** in Berlin: Verfahren zur Entfernung des in den festen Extraktionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels. D.R.P. 157407 vom 23. Juni 1903. Zusatz zum Patent 156062 vom 28. Oktober 1902. (Patentbl. 1905, **26**, 220.) — Den Gegenstand des Hauptpatents bildet die Verwendung von Säure und Alkali zur Erhöhung der Benutzbarkeit von extrahiertem Material, damit die Extraktionsflüssigkeit aus diesem mittels Wassers verdrängt werden kann. Gemäß vorliegender Erfindung wird nun dasselbe Ziel auch erreicht, wenn anstatt Säure oder Alkali wässerige Salzlösungen verwendet werden, wie z. B. Chlormagnesiumlösung. Die Benutzung von Salzen ist besonders in den Fällen zu empfehlen, in welchen Gefäße verwendet werden, die z. B. durch Salzsäure angegriffen werden. Gegenüber der bekannten Verwendung von Wasser wird durch den Zusatz von Salzen der Vorteil erreicht, daß die Benetzbarkeit des extrahierten Materials erhöht wird. Außerdem aber wird bei geeigneter Wahl des Salzes auf das extrahierte Material eine konservierende Wirkung ausgeübt und ferner der Verdrängungsprozeß durch die durch den Zusatz des Salzes bedingte Erhöhung des spezifischen Gewichtes beschleunigt. *A. Oelker.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Fleisch und Fleischwaren.

Hamburg. Rechtsprechung. Urteil des Oberlandesgerichts Hamburg vom 28. März 1901 und Urteil des Landgerichts Hamburg vom 15. Mai 1902 wider den Schlachtermeister T. in H. betr. Wurstfälschung. (Veröff. d. Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **6**, 495*). — T. war durch Urteil des Schöffengerichts zu Hamburg vom 20. Dezember 1900 wegen Vergehens gegen §§ 10, 12, 14 N.-M.-G. zu 150 M. Geldstrafe verurteilt worden. Gegen dieses Urteil hatte er Berufung eingelegt. Die Berufung wurde durch Urteil des Landgerichts

zu Hamburg vom 12. Februar 1901 verworfen. Auf die Revision des T. hob der Strafsenat des Oberlandesgerichts zu Hamburg durch Urteil vom 28. März 1901 das landgerichtliche Urteil auf und verwies die Sache zur abermaligen Verhandlung und Entscheidung an die Vorinstanz zurück aus folgenden Gründen:

Die Vorderrichter haben das folgende festgestellt: Der mitangeklagte Schlachtergeselle G. hatte von seinem Meister, dem Angeklagten und Revidenten T., Fleisch zur Herstellung von Krellwurst (Mettwurst) erhalten. Er machte T. darauf aufmerksam, daß das Fleisch schmierig aussehe und verdorben sei. T. erwiderte, er solle nur tüchtig Wasser und Mehl dazu nehmen und Borsäure zusetzen, und gab ihm auch eine Tasse von ihm, T., selbst aufgelöster Farbe zum Zusatze. G. stellte die Wurst dann auftragsgemäß unter Verwendung des angegebenen Materials her und zwar unter Zusatz von 5,33 % Stärkemehl, während der Zusatz im allgemeinen 2 % nicht übersteigen darf und selbst bei den hauptsächlich auf öffentlicher Straße feilgehaltenen, aus mindestwertigem Fleische hergestellten sogen. Knackwürsten nur bis zu 5 % zulässig ist. Von dieser Wurst verkaufte der Angeklagte T. hierauf in seinem Laden an eine Frau, der er auf ihre Frage erklärte, die Wurst enthalte keinen Zusatz. Ferner ist im angefochtenen Urteile festgestellt, daß das von T. dem G. zur Herstellung der Wurst übergebene verdorbene Fleisch große Bakterienkulturen enthalten habe und, weil es in Zersetzung übergegangen war, geeignet gewesen sei, die menschliche Gesundheit zu beschädigen. Es könne zwar nicht festgestellt werden, daß der Angeklagte T. letzteres gewußt habe. Er habe sich aber sagen müssen, daß die Möglichkeit und Gefahr vorliege, daß das Fleisch, das er als verdorben erkannt habe, gesundheitsschädlich sein könne; denn jeder Schlachter wisse, daß verdorbenes Fleisch unter Umständen gesundheitsschädlich sein könne, und ein besonderer Grund, der die Gesundheitsschädlichkeit bei diesem Fleische ausgeschlossen habe, sei nicht vorhanden gewesen. Bei gehöriger Sorgfalt habe T. also, wenn er auch die Gesundheitsschädlichkeit nicht als positiv vorhanden angenommen habe, doch wegen der ihm nicht unbekannten Gefahr einer solchen den Verkauf unterlassen müssen. Wenn die Vorderrichter nun auf Grund dieses Tatbestandes angenommen haben, daß der Angeklagte T. fahrlässigerweise einen Gegenstand, dessen Genuß die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet sei, als Nahrungsmittel verkauft habe, und demgemäß seine Verurteilung auf Grund der §§ 12 [1] und 14 N.-M.-G. erfolgt ist, so tritt darin in keiner Weise ein Rechtsirrtum hervor, sondern sind die erwähnten gesetzlichen Bestimmungen vielmehr auf einen, alle von ihnen erforderten Deliktsmerkmale enthaltenden Tatbestand mit Recht angewandt. Daß, wie der Revident geltend macht, unter Umständen verdorbenes Fleisch durch Ausscheidung der angegangenen Teile verwendbar gemacht und dadurch alle Gefahr für die Gesundheit der Konsumenten beseitigt werden kann, ist richtig. Eine solche Möglichkeit lag aber nach den Feststellungen der Vorderrichter über die Beschaffenheit des von dem Revidenten dem G. übergebenen Fleisches ersichtlich nicht vor, wie denn auch zwischen T. und G. nach dem Vorliegenden über die Ausscheidung von Teilen des Fleisches überall nicht verhandelt ist. Dagegen war die unter Heranziehung des § 48 St.-G.-B. erfolgte Anwendung des § 10 N.-M.-G. auf den festgestellten Tatbestand allerdings von Rechtsirrtümern beeinflußt. Unbedenklich war zwar mit den Vorderrichtern, die dahingestellt sein lassen, ob in der Färbung der Wurst und in der Zusetzung von Borax eine Verfälschung zu erblicken ist, in dem festgestellten hohen Zusatze von Mehl zu der Wurst eine Verfälschung des Nahrungsmittels zu finden. (Vgl. Entsch. des Reichsger. in Strafs. Bd. 15 No. 50.) Die Vorderrichter stellen auch noch ausdrücklich fest, daß der Angeklagte T. die so verfälschte Wurst, „wissend, daß sie verfälscht sei", unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft habe, sodaß insofern der § 10 [2] a. a. O. mit Recht gegen ihn angewandt ist. Nicht gerechtfertigt ist es aber, wenn diese gesetzliche Bestimmung auch noch um deswillen für anwendbar erachtet ist, weil der Angeklagte „verdorbene Ware" wissend, daß sie verdorben sei, verkauft habe. Die §§ 10 und 11 N.-M.-G. behandeln nach den Motiven (S. 18, auch Drucksachen des Reichstages 1879 No. 7 S. 178) die Fälle, in denen eine positive Gefährdung der menschlichen Gesundheit nicht in Frage steht. Ist demnach ein Nahrungsmittel von solcher Beschaffenheit, daß es gesundheitsgefährlich ist, und hat der Verkäufer dies gewußt oder fahrlässig nicht gewußt, so greifen die §§ 12, 13 und 14 des Gesetzes Platz. Somit beziehen sich die §§ 10 und 11 aber auf ein Verdorbensein, das entweder objektiv nicht geeignet ist, Gefahr für die menschliche Gesundheit herbeizuführen, oder bei dem diese Gefährdung wenigstens dem Verkäufer unbekannt geblieben ist und auch bei genügender Achtsamkeit nicht erkennbar zu werden brauchte. (Vgl. Entsch. des Reichsger. Bd. 5 S. 292.)

Ferner ist auch die Revisionsbeschwerde darüber begründet, daß die Vorderrichter in der dem Angeklagten T. zur Last gelegten Anstiftung des Mitangeklagten G. zur Verfälschung der Wurst und in dem Verkaufe zwei selbständige strafbare Handlungen gefunden haben, nämlich eine nach § 48 St.-G.-B. und No. 1 des § 10 N.-M.-G. und eine nach No. 2 des § 10 strafbare Handlung. Wie sich aus der Begründung des Gesetzentwurfes (S. 22 bezw. 180 der erwähnten Reichstagsdrucksache) ergibt, war die in No. 2 des § 10 enthaltene Bestimmung, die Erweiterung der Strafbarkeit über die Grenzen des eigentlichen Betruges hinaus, die Hauptbestimmung. Es wurde aber erwogen, daß, wenn derjenige, welcher wissentlich ver-

fälschte u. s. w. Nahrungsmittel verkaufe, gestraft werden solle, auch derjenige, welcher durch Fabrikation solcher Waren absichtlich die Mittel zur Begehung jenes Vergehens schaffe, nicht straflos bleiben dürfe; man könne zwar einwenden, daß ein Bedürfnis, den Fabrikanten als solchen mit Strafe zu bedrohen, nicht vorliege, da derselbe nur zum Verkaufe fabriziere und daher, sobald er sein Fabrikat verkaufe oder feilhalte, schon nach No. 2 strafbar werde, allein es scheine angezeigt, schon die Handlung des Fabrikanten unabhängig von dem Verkaufen und Feilhalten, und bevor es dazu gekommen, dem Strafgesetze zu unterwerfen, einmal um ein rechtzeitiges Eingreifen der Strafjustiz in einem früheren Zeitpunkte zu ermöglichen, und dann, um auch solche Fabrikanten mit dem Gesetze treffen zu können, welche lediglich für das Ausland fabrizieren und ihre Fabrikate nur dorthin absetzen, und bei denen es daher zweifelhaft sei, ob mit Rücksicht auf den § 4 St.-G.-B. eine Verfolgung im Inlande eintreten könne.

Aus diesen Erwägungen der Begründung des Gesetzes ergibt sich, daß die Herstellung der verfälschten Ware gegebenenfalls zwar für sich allein strafbar sein soll, daß der Gesetzgeber aber nicht die Absicht hatte, anzuordnen, daß derjenige, welcher sowohl herstelle als auch verkaufe, und zwar letzteres in der Weise, wie er es bei der Herstellung sich vorgesetzt hatte, wegen zweier selbständiger Straftaten gegen den § 10 bestraft werden müsse; das Bedürfnis, woraus die No. 1 des § 10 hervorging, war nicht die Ermöglichung doppelter Strafe für den verkaufenden Hersteller, sondern die Ermöglichung der einfachen Strafe auch für den nicht verkaufenden Hersteller und die Zurückverlegung des Beginnes der Strafbarkeit schon in das Stadium der Herstellung. (Vgl. Entsch. des Reichsger., III. Strafs., Bd. 11 S. 358, 359.) Liegt der Fall demnach aber so, daß Herstellung und Verkauf aus demselben, von vornherein gefaßten Entschlusse entspringen, dann „bildet die erstere nur den ersten, nicht selbständigen Akt der beabsichtigten, einheitlichen Handlung, welche sich aus der Fälschung und dem Verkaufe des gefälschten Produktes zusammensetzt und mit dem Verkauf erst zur Vollendung gelangt". (Vgl. Entsch. des Reichsger., IV. Strafs., Bd. 25 S. 102, Meyer und Finkelnburg, Kommentar Anm. 15 zum § 10.) Den anscheinend auf einem abweichenden Standpunkte beruhenden Urteilen des I. Strafsenates des Reichsgerichtes (Entsch. Bd. 10 S. 190 und Rechtsprechung Bd. 9 S. 710, 711) konnte nicht zugestimmt werden.

Aus der geschilderten Rechtslage folgt aber weiter, daß, wenn der Fabrikant der verfälschten, von ihm zum Verkaufe bestimmten und gebrachten Ware sich zur Herstellung derselben, also zur Ausführung des Aktes der beabsichtigten Handlung gegen den § 10 des Gesetzes anderer Personen, wie es in größeren Betrieben regelmäßig der Fall ist, als Gehilfen bedient, diese, wenn sie bei der Verfälschung wissentlich mitwirken, Teilnehmer an der Tat des Fabrikanten sind. Und zwar wird die Teilnahme des Gehilfen je nach Lage der Sache als Beihilfe zu der Tat seines Dienstherrn (§ 47 St.-G.-B.) zu qualifizieren sein oder als Mittäterschaft, d. h. als bewußtes und gewolltes Zusammenwirken mit dem Dienstherrn zur Erfüllung des Tatbestandes der von beiden als eigenen gewollten Tat. (§ 49 St.-G.-B.) Eines von beiden liegt zweifellos auch hier vor, wo festgestelltermaßen der Angeklagte T. seinem mitangeklagten Gesellen das Fleisch und den Farbstoff zur Herstellung der Wurst übergeben und ihn geheißen hat, daraus die verfälschte Wurst unter Zuhilfenahme von Wasser und Mehl aus den vorhandenen Vorräten und mit den vorhandenen Einrichtungen des Geschäftes herzustellen. Wenn die Vorderrichter von ihrem Verständnisse des § 10 aus lediglich eine Täterschaft des Mitangeklagten G. in bezug auf den Tatbestand der Ziffer 11 festgestellt haben, so muß es dabei sein Bewenden haben. Dies kann aber nicht hindern, nach Maßgabe der vorstehenden rechtlichen Erwägungen, wie es notwendig ist, auch die Täterschaft bezw. Mittäterschaft des Revidenten für den fraglichen Akt der Verfehlung gegen den § 10 anzunehmen. Wegen seiner Täterschaft bezw. Mittäterschaft auch in bezug auf die Verfälschung der Wurst war aber die besondere Bestrafung des Angeklagten T. als Anstifters des Mitangeklagten — er soll diesen durch Mißbrauch des Ansehens und der Gewalt, die er als Meister gegen seinen Gesellen hatte, zu der Verfälschung bestimmt haben — rechtlich unmöglich.

Der § 48 St.-G.-B. erfordert eine von einem anderen begangene strafbare Handlung, zu welcher der Inkulpat angestiftet hat; und dieses Erfordernis fehlt, wenn die Handlung zugleich seine eigene ist, die er gemeinschaftlich mit dem anderen als Mittäter begangen hat. (Vgl. Entsch. des Reichsger. Bd. 26 S. 198, 199.) Und ebenso stellt, wenn die Teilnahme des Mitangeklagten G. als Beihilfe zu qualifizieren wäre, auch die Anstiftung zur Beihilfe durch den Haupttäter keine nach § 48 St.-G.-B. strafbare selbständige Straftat dar, weil die Anstiftung zur Beihilfe Teilnahme an der Tat des Gehilfen, der Gehilfe aber Teilnehmer an der Tat des Haupttäters und somit die Anstiftung zur Beihilfe mittelbar auch Teilnahme an der Haupttat ist. Ist der Anstifter des Gehilfen demnach aber zugleich der Haupttäter, so ist er als solcher zu bestrafen, kann aber auch nicht zugleich als Anstifter wegen der in der Anstiftung des Gehilfen liegenden Teilnahme an seiner eigenen Tat bestraft werden. (Vgl. ebenda Bd. 27 S. 273.) Das Ergebnis ist, daß der Angeklagte auf Grund des festgestellten Tatbestandes nur wegen eines in bezug auf die verfälschte Ware begangenen Vergehens gegen den § 10 und wegen der durch dieselbe Tat in idealer Konkurrenz begangenen Verfehlung

gegen die §§ 12[1] und 14 N.-M.-G. unter Anwendung der Bestimmung des § 73 St.-G.-B. bestraft werden könnte. Demnach war das Urteil des Landgerichts aufzuheben und die Sache zur erneuten Verhandlung und Entscheidung an das Landgericht zurückzuverweisen. (§§ 393, 394[2] St.-P.-O.)

Die erneute Verhandlung ergab denselben Tatbestand, wie er in der Revisionsinstanz festgestellt wurde. Nach dem von dem Sachverständigen Dr. B. vorgelegten und aus eigener Sachkunde bestätigten Gutachten der Schlachterinnung zu Ha. ist zur Wurstfabrikation ein Zusatz von Mehl zur Bindung des hierzu gewöhnlich verwandten alten und daher bröckeligen Fleisches üblich, dieser Zusatz darf aber im allgemeinen 2% nicht übersteigen und ist nur bei den hauptsächlich auf öffentlicher Straße feilgehaltenen, aus minderwertigem Fleische hergestellten sog. Knackwürsten bis zu 5% zulässig. Der Sachverständige, Schlachter M., begutachtete, daß die hier fragliche Wurst zu den letztgedachten minderwertigen Würsten gehöre. Dieser Ansicht erklärte der Sachverständige Dr. B. nicht beipflichten zu können, denn T. habe die Wurst nicht als Knackwurst und nicht auf der Straße, sondern in einem ordentlichen Laden verkauft, sodann aber übersteige der festgestellte Stärkegehalt noch das für Knackwurst zugelassene Maß. Es könne hiernach keinem Zweifel unterliegen, da das Stärkemehl der schlechten Ware den Anschein einer besseren gebe, daß die Wurst als ein mittels Stärkemehles verfälschtes Nahrungsmittel anzusehen sei. Nach der Überzeugung des Gerichtes haben nun T. und G. bei der Herstellung der Wurst in bewußtem und gewolltem Zusammenwirken gehandelt. Denn T. hat dem G. die erforderlichen Anweisungen über die Herstellung der Wurst erteilt, und er hat ihm ferner das Fleisch und die Farbe persönlich übergeben. Die Täterschaft des T. stellt sich aber als die einheitliche Handlung eines Vergehens gegen § 10[1] u. [2] N.-M.-G. dar. In der Handlung des T. liegt ferner auch ein Vergehen gegen §§ 12[1], 14 a. a. O. Wie der Sachverständige Dr. R. bekundete, war die Wurst, weil das Fleisch in Zersetzung übergegangen war, geeignet, die menschliche Gesundheit zu beschädigen. Daß T. dies gewußt habe, vermag auch dieses Gericht nicht festzustellen, es nimmt aber mit dem Vorderrichter eine Fahrlässigkeit an. Er mußte sich sagen, daß die Möglichkeit und Gefahr vorlag, daß dieses Fleisch, welches er als verdorben erkannt hatte, gesundheitsschädlich sein könnte, denn jeder Schlachter weiß, daß verdorbenes Fleisch unter Umständen gesundheitsschädlich sein kann, und ein besonderer Grund, welcher die Gesundheitsschädlichkeit bei diesem Fleisch ausschloß, lag nicht vor. Bei gehöriger Sorgfalt hätte er also, wenn er auch die Gesundheitsschädlichkeit nicht als positiv vorhanden annahm, doch wegen der ihm nicht unbekannten Gefahr einer solchen den Verkauf unterlassen müssen. Diese Handlung des T. konkurriert ideell mit dem oben festgestellten Vergehen gegen § 10 a. a. O. Das Gericht kommt also zu der von dem Revisionsurteile am Schlusse für zulässig erklärten Feststellung. T. wurde wegen Vergehens gegen § 10[2] in ideeller Konkurrenz mit Vergehen gegen §§ 12, 14 N.-M.-G. zu 150 M. Geldstrafe verurteilt. *K. v. Buchka.*

Hamburg. Rechtsprechung. Urteil des Landgerichts Hamburg vom 6 August 1902 wider den Schlachtermeister R. betr. Verfälschung von Sülze. (Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amt 1905, Beilage 6, 512*.) — R. ist Kopfschlachter. Er stellte auch aus Hautteilen eine Art Sülze als Hundefutter her. Als solches behauptete er auch am 15. Juni 1901 dem Zeugen B. für 0,10 M. Sülze dieser Art verkauft zu haben. Letztere war verdorben und ihr Genuß geeignet, die menschliche Gesundheit zu beschädigen. Die entgegengesetzte Aussage B.'s war nicht geeignet, R eines Vergehens gegen § 12 N.-M.-G. zu überführen, da B. von Dr. A. und der Oberin Z. als trunksüchtiger, unzuverlässiger Mensch bezeichnet wurde, der schlecht für seine Familie sorge. R. wurde daher freigesprochen. (§ 12 N.-M.-G.) *K. v. Buchka.*

Hamburg. Rechtsprechung. Urteil des Landgerichts Hamburg vom 9. Juni 1903 wider den Händler S. in H. betr. Pferdewurst. (Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, Beilage 6, 512*.) — S. war durch Urteil des Schöffengerichts zu Hamburg vom 26. März 1903 von der Anklage eines Vergehens gegen § 10[2] N.-M.-G. freigesprochen worden. Gegen dieses Urteil hat die Staatsanwaltschaft Berufung eingelegt. Die Verhandlung 2. Instanz ergab folgendes:

S. verkaufte im Dezember 1902 während des Doms in einer Bude auf dem H. . . . . feld zu H. Würste aus Pferdefleisch, ohne durch ein Plakat oder auf andere Weise dem Publikum bekannt zu geben, daß die Würste aus Pferdefleisch bereitet waren. Er führte die Ware als „heiße Würste", und zwar große zu 0,10 M. und kleine zu 0,05 M. Der Zeuge, Wachtmeister M., ließ am 9. Dezember 1902 durch einen Hilfsboten 2 Knackwürste, kalt, zum Zwecke der amtlichen Untersuchung kaufen. S. gab an, wenn jemand danach gefragt habe, habe er gesagt, daß die Würste aus Pferdefleisch gemacht seien; er habe ferner im Generalanzeiger annonciert, daß er Dombude Nr. . . . . schmackhafte Pferdewürste zum Preise von 0,10 M. und 0,05 M. verkaufe. Diese Annonce ist aber erst am 13. Dezember 1902 erschienen, nachdem schon am 9. Dezember Wachtmeister M. die Würste zur amtlichen Untersuchung von S. hatte holen lassen. Das Schöffengericht hat angenommen, daß die Würste als verfälschte Ware nicht anzu-

sehen seien, weil das Publikum, welches auf dem Dom heiße Würste kaufe, auch mit Würsten aus Pferdefleisch zufrieden sei. Das Berufungsgericht tritt hierin dem angefochtenen Urteil bei. S. hat durch nichts das Publikum in den Glauben versetzt, daß die von ihm vertriebenen Würste aus Rind- oder Schweinefleisch hergestellt seien; daß die Bezeichnung „Knackwürste" nur Würsten aus Rind- oder Schweinefleisch zukomme, kann nicht zugegeben werden. Der Verkauf von Pferdefleisch und von Würsten aus Pferdefleisch ist an sich durchaus statthaft, Pferdefleisch wird als Nahrungsmittel für Menschen vielfach verwendet. Die Würste, die auf dem Dom vertrieben werden, sind regelmäßig aus geringem Material hergestellt, das weiß das Publikum, es geht ja auch aus dem geringen Preise hervor. Daß nun auch das Publikum, welches auf dem Dom diese geringwertigen Würste kauft, regelmäßig erwartet, Würste aus Rind- oder Schweinefleisch, aber nicht Würste aus Pferdefleisch zu bekommen, ist mit dem Schöffengericht zu verneinen. Auch waren die von L. vertriebenen Würste größer als andere Knackwürste zu sein pflegen. Es fehlt danach an dem Moment der Täuschung des Publikums. Die Berufung der Staatsanwaltschaft war daher zu verwerfen. *K. v. Buchka.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungs-Amtes der Stadt Dortmund im Jahre 1904. Erstattet von Dr. **Curt Fischer**, 1. Assistent am Untersuchungsamt. — Die Zahl der untersuchten Proben betrug 5325, wovon 281 = 5.2 % beanstandet wurden und wovon 5085 Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 45 hygienische und physiologische, 121 technische und 74 forensische Gegenstände waren. Veranlaßt waren 5032 Untersuchungen von Polizeibehörden und Staatsanwaltschaft, 49 von Gerichten im Zivilstreitverfahren und 244 von Privaten. — Es wurden u. a. untersucht: 6 Backwaren, 3 Bier, 309 Butter, 13 Branntwein, 27 Dörrobst, 21 Teigwaren, 12 Essig, 145 Fleischwaren, 50 Fruchtsäfte, 38 Gewürze, 9 Honig, 3 Kaffee, 2 Käse, 3 Kunstspeisefette, 4 Limonaden, 8 Margarine, 9 Mehl, 2356 Milch, 16 Gelee, 32 Öle und Fette, 31 Kakaopräparate, 859 Schweineschmalz, 956 Wasser, 126 Wurst, 24 Wein, 6 Zuckerwaren u. s. w. — Wurst: Die Fälschung durch Mehlzusatz, die infolge der scharfen Überwachung im Vorjahre abgenommen hatte, nahm sofort wieder überhand, als diese für einige Zeit ruhte. — Butter: Verfälschungen mit Margarine wurden zweimal festgestellt. Eine Besserung im Handel mit holländischer Butter war nicht zu erkennen. — Kakaopräparate: Eine Schokolade enthielt 11 % Stärke. — Fruchtsäfte: Von 49 Fruchtsäften waren 10 durch Stärkesyrup und Teerfarben verfälscht. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1904, erstattet vom Laboratoriumsvorstand, Stadt-Chemiker Dr. **Bujard**, unter Mitwirkung des 1. Assistenten Dr. **Mezger**. (Sonderabdruck aus No. 33—36 der Süddeutschen Apothekerzeitung 1905.) — Es wurden 7453 Untersuchungen ausgeführt, von denen 2435 vom Stadtpolizeiamt, 4729 von anderen städtischen Behörden, 92 von Gerichten, Gemeinde- und Staatsbehörden, 99 durch eigene Erhebungen und 98 durch Private veranlaßt waren und die sich verteilen auf 2103 Lebensmittel, 293 Gebrauchsgegenstände, 14 Geheimmittel, 29 forensische, 97 technische, 1160 hygienisch-bakteriologische, 114 Wasseruntersuchungen, 361 Gegenstände der Kanalisation, 2467 des Beleuchtungswesens, 498 der Versuchskläranlage u. s. w. — Es wurden u. a. untersucht: 1595 Milch (320 beanstandet), 27 Butter, 2 Käse, 13 Schmalz, 6 Margarine, 19 Speiseöle, 9 Speisefette, 41 Fleischwaren, 23 Wurst, 36 Mehl und Brot, 1 Teigware, 12 Zuckerwaren, 7 Honig, 4 Kaffee, 15 Kakaopräparate, 55 Gewürze, 26 Essig, 13 Dörrobst, 22 Konserven, 60 Wein, 10 Spirituosen, 22 Bier, 11 alkoholfreie Getränke, 2 Fruchtsäfte, 62 Limonaden u s. w. — Milch: Beanstandet wurden 275 Proben wegen Wässerung, 37 wegen Entrahmung und 8 wegen kombinirter Fälschung. Der mittlere Fettgehalt von 152 innerhalb 14 Tagen untersuchten Milchproben war 3,85 %, der von 51 Stallproben 3,7 %. *C. Mai.*

Jahresbericht der Lebensmittel-Untersuchungs-Anstalt der Stadt Konstanz für das Jahr 1904. Von **A. Wingler**. — Im ganzen wurden 1374 Untersuchungen ausgeführt und zwar 1236 von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen und 138 von medizinisch-pathologischen Gegenständen. Veranlaßt waren 714 der Untersuchungen von der Stadtgemeinde, 148 von Kreisgemeinden, 85 von Gerichten, 49 von Gemeindebehörden und 378 von Privaten. Es wurden u. a untersucht: 17 Bier, 6 Brot, 51 Butter, 8 Obstkonserven, 1 Teigware, 2 Essig, 17 Fruchtsäfte, 18 Gewürze, 4 Honig, 35 Limonaden, 3 Margarine, 4 Mehl, 581 Milch, 17 Schweinefett, 7 Speisefett, 14 Spirituosen, 40 Wasser, 195 Wein, 82 Wurst, 15 Abwasser u. s. w. — Butter: Einmal wurde gefärbtes Kokosnußfett als Butterfett feilgehalten. — Dörrobst: Der Gehalt an Schwefeldioxyd schwankte von 0,0139—0,122 %. — Gewürze;

1 weißer Pfeffer enthielt 6,41% Kochsalz; 1 Majoran hatte 15,62% Aschen- und 5,76% Sandgehalt. — Milch: Die Beanstandungen wegen Entrahmung und Wässerung haben sich erheblich vermindert, die Zahl der Beanstandungen ist dagegen im ganzen gestiegen, da viele Proben zu viel Schmutz enthielten. Die Durchschnittszahlen der Vollmilch für Fett und Trockensubstanz waren 3,67 und 12,54%. Bei 484 Milchproben lag der Fettgehalt bei 20 unter 3, bei 389 zwischen 3 und 4, bei 75 über 4%. — Spirituosen: Mehrere Kirschwasser waren mit etwa 50% Kartoffelsprit gestreckt: eine Probe enthielt 0,518% Rohrzucker. — Wein: Einige Weinproben enthielten Teerfarben; ein Weißwein 9 mg Kupfer im Liter.

C. Mai.

Geschäftsbericht des Stadtrates der Stadt Zürich 1904. Gesundheits- und Landwirtschaftswesen. — Das unter Leitung von Dr. A. Bertschinger stehende städtische Laboratorium erledigte im Berichtsjahre die Untersuchung von 16124 Gegenständen, von denen 14759 von städtischen Behörden und 1365 von Privaten eingesandt waren. Es wurden u. a. untersucht: 5463 Milch (8,9% beanstandet), 3801 Wein und Spirituosen (6,2%), 1872 Wasser (1,8%), 2270 Fleischwaren (3,8%), 45 Fleischextrakt, 31 Suppenwürzen, 1664 Butter, Speisefette und Öle (6,9%), 209 Limonaden, Mineralwasser u. s. w. (2,4%), 3 Gewürze, 176 Honig (1,1%), 135 Bier (3,7%), 12 Obst (83,3%), 45 sonstige Lebensmittel (6,7%), u. s. w. — Von den im Privatauftrag untersuchten 1365 Proben entfallen 677 auf Wein. — Fleischwaren: Italienische Würste enthielten in 17 Fällen Borsäure. — Milch: Der mittlere Fettgehalt war 3,41, der der Trockensubstanz 12,49%; die Milchqualität zeigt eine, wenn auch nicht erhebliche, so doch stetig fortschreitende Verschlechterung. — Butter und Fette: 35 Proben wurden wegen Borsäuregehaltes beanstandet. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

10. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands in Magdeburg am 24. bis 28. September 1905. Auf der Tagesordnung stehen folgende Vorträge: 1. Dr. Treumann-Hannover: Über einige Standesfragen; 2. Dr. Ewers-Magdeburg: Über die steueramtliche Vorschrift zum Nachweise des Stärkezuckers in Fruchtsäften; 3. Dr. H. Thiele-Dresden: Die Einwirkung physikalischer Faktoren auf Bakterien: 4 Dr. Filsinger-Dresden: Zur Beurteilung des Kakaopulvers; 5. Dr. Schmitz-Dumont-Dresden: Forense Reminiszenzen aus Transvaal; 6. H. Trillich-München: Die Bewegung gegen die Bleigefahr und die wichtigsten Ersatzmittel für Bleifarben; 7. Dr. W. Vaubel-Darmstadt: Beitrag zur Kenntnis der Terpentinöle des Handels; 8. Dr. Treumann-Hannover: Begutachtung von Leinölfirnis; 9. Dr. Jonscher-Zittau: a) Zur Safranbeurteilung: b) Zur Beurteilung von Weinessig.

Jahresversammlung des Schweizer. Vereins analytischer Chemiker in Chur am 22. und 23. September 1905. Auf der Tagesordnung stehen folgende Vorträge: 1. A. Schmid-Frauenfeld: Die physikalischen Methoden der Milchuntersuchung mit spezieller Berücksichtigung der Bestimmung des Gefrierpunktes und des elektrischen Leitungsvermögens; 2. Dr. Ackermann-Genf: Die refraktometrische Milchuntersuchung; 3. Prof. Dr. Kreis-Basel: Bericht und Antrag über die Weinstatistik; 4. Dr. N. Gerber-Zürich: Demonstration der neuen Milchfett-Bestimmungsmethode „Alkali-Butyrometrie"; 5. Dr. Maurizio-Zürich: Die Milben in Nahrungs- und Futtermitteln; 6. Dr. Thomann-Bern: Die Bedeutung des Befundes von Bacterium coli in Trinkwasser; 7. Prof. Dr. Nußberger-Chur: Über bündnerische Mineralwasser; 8. Kleinere Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis.

Internationaler Kongreß für Nahrungsmittelhygiene und zweckmäßige Ernährung des Menschen. Dieser Kongreß soll im Oktober in Paris veranstaltet werden. Die Anregung dazu ist von der französischen „Gesellschaft für Nahrungsmittelhygiene und zweckmäßige Ernährung des Menschen" ausgegangen. Der Kongreß soll in folgende Sektionen zerfallen: Biologische Physik, Biologische Chemie und Physiologie, Zweckmäßige Ernährung, Analytische Chemie, Fälschungen und Gesetzgebung, Statistik, Unterricht und Praktische Wirksamkeit. Die französische Regierung hat bei den gesetzgebenden Körperschaften die Bewilligung eines Staatsbeitrags von 50000 Fr. zu den Kosten des Kongresses beantragt.

Schluß der Redaktion am 20. August 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 6. 15. September 1905. 10. Band.

Abänderungsvorschlag zu den „Vereinbarungen" betreffend die Bestimmung der Salpetersäure in Fleisch und Fleischwaren.

Von

K. Farnsteiner.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Auf Seite 36 des Heftes I der „Vereinbarungen", bezw. auf Seite 4 dortselbst, sind folgende Angaben über die Bestimmung der salpetersauren Salze in Fleisch und Fleischwaren gemacht:

„Soll der Salpetergehalt der Substanz quantitativ bestimmt werden, so werden 50 g der möglichst entfetteten Substanz so lange mit Wasser ausgekocht, bis dieses keine Diphenylaminreaktion mehr gibt. Die Auszüge werden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil wird die Salpetersäure nach einem der S. 4 erwähnten Verfahren bestimmt. Wenn die Salpetersäure durch Überführen in Ammoniak bestimmt wird, so ist auf etwa vorhandene andere bei der Destillation mit Natronlauge Ammoniak liefernde Stickstoffverbindungen Rücksicht zu nehmen."

„c) Bestimmung der Salpetersäure. Die Bestimmung der Salpetersäure erfolgt in ihren wässerigen Lösungen nach einer der folgenden Methoden:

α) Methode von Schlösing-Wagner mit der Abänderung von Schulze-Tiemann.

β) Methode von K. Ulsch. Nach dieser Methode wird die Salpetersäure durch Reduktion mit Eisen (Ferrum hydrogenio reductum) und Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt.

γ) Methode von Böttcher durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisenpulver in alkalischer Lösung."

Die Erfahrung hat gezeigt, daß, wenn die Notwendigkeit einer Salpeterbestimmung im Fleisch vorliegt, der Analytiker nach der einfachsten Methode greift und naturgemäß das Verfahren von Ulsch wählt.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Extraktivstoffe des Fleisches Ammoniak entsteht und auch Magnesia auf diese nicht unwirksam ist. Daher muß bei allen Verfahren, bei welchen die Salpetersäure in Ammoniak übergeführt und das letztere nach dem Destillationsverfahren bestimmt wird, ein viel zu hoher Wert gefunden werden. Meist handelt es sich bei den Salpeterbestimmungen nur um kleine Mengen; daher erscheint es nicht angezeigt, etwa durch blinde Versuche einen Korrektionsfaktor zu ermitteln.

Schon in früheren Jahren zeigten uns einige wenige Versuche die Unbrauchbarkeit aller der eben genannten Verfahren. Da in einem neuerdings vorgekommenen Falle wiederum das Verfahren von Ulsch angewandt wurde und offenbar unrichtige Ergebnisse dabei erzielt wurden, so veranlaßte ich Herrn Dr. Stüber, Nahrungsmittelchemiker an unserem Institut, zu prüfen, welche Fehler bei der Bestimmung der Salpetersäure nach den Reduktionsmethoden, insbesondere derjenigen von Ulsch, zu erwarten sind und welche Genauigkeit nach dem gasometrischen Verfahren von Schlösing-Wagner zu erzielen ist. Nach den Veröffentlichungen von Nothwang[1]) und Polenske[2]), sowie von Liechti und Ritter[3]) war anzunehmen, daß, ähnlich wie bei stark verschmutztem Abwasser und sonstigen stickstoffhaltigen Stoffen, die Methode von Schlösing-Wagner die sichersten Ergebnisse liefern würde. Die folgende Arbeit des Herrn Dr. Stüber hat die Erwartung bestätigt, daß alle Verfahren, welche auf einer Überführung in Ammoniak und nachheriger Befreiung des Ammoniaks durch Destillation in alkalischer Lösung beruhen, nicht anwendbar sind, daß dagegen das gasometrische Verfahren von Schlösing-Wagner bei Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln durchaus befriedigende Ergebnisse liefert.

Ich schlage daher vor, zur Bestimmung der Nitrate in Fleisch und Fleischwaren künftighin ausschließlich das gasometrische Verfahren anzuwenden.

---

[1]) Archiv für Hygiene 1893, 16, 122.
[2]) Arbeiten Kaiserl. Gesundh.-Amt 1891, 7, 491.
[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 205.

Zur quantitativen Salpeterbestimmung im Fleisch.

Von

W. Stüber.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg.

In der vorhergehenden Abhandlung ist von Herrn Dr. Farnsteiner darauf hingewiesen, daß bei Anwendung des Ulsch'schen Verfahrens zur Bestimmung des Salpeters in Fleisch und Fleischwaren zu hohe Werte gefunden werden müssen, und ein Abänderungsvorschlag auch auf Grund dieser Arbeit dahin gestellt, daß in Zukunft ausschließlich das gasometrische Verfahren nach Schlösing anzuwenden sei.

Im folgenden werde ich zunächst zeigen, daß nach dem Destillationsverfahren mit Natronlauge bezw. Magnesia schon in salpeterfreien Fleischabkochungen nicht nur erhebliche Mengen Ammoniak bezw. flüchtige Basen entstehen, sondern auch nach der Reduktion mehr Ammoniak erhalten wird, als wenn die Fleischauszüge direkt der Destillation mit Lauge unterworfen werden. In den Fleischauszügen befindet sich trotz der Abkochung stets stickstoffhaltige organische Substanz. Denn beim Kochen des Fleisches mit Wasser werden wohl die Eiweißstoffe gefällt, aber neben den Fleischbasen geht das Bindegewebe in Lösung und liefert beim Eindampfen den Leim. Dieser hat nicht nur nahezu die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Eiweißstoffe, sondern liefert durch hydrolytische Spaltung fast dieselben Zersetzungsprodukte.

Es schien daher von Interesse zu sein, salpeterfreies Fleisch nach der Vorschrift der „Vereinbarungen" dem Ulsch'schen Verfahren zu unterwerfen und quantitativ die Menge des gebildeten Ammoniaks festzustellen. Um dasselbe in Freiheit zu setzen, wurde nicht nur Natronlauge, sondern der anzunehmenden milderen Wirkung halber auch Magnesia verwendet. Nebenher habe ich noch einige Versuche angestellt, um zu erfahren, wieviel Ammoniak schon bei der direkten Destillation mit Natronlauge und Magnesia entsteht, bezw. ob sich der Ammoniakbefund durch die Reduktion erhöht. Das zur Verwendung kommende Fleisch stammte teils aus der Auslandsfleischbeschau, teils aus hiesigen Schlächtereien, und wurden 50 bezw. 100 g Fleisch so lange mit destilliertem Wasser ausgekocht, bis das Volumen 250 bezw. 500 ccm betrug. Aliquote Teile dieser Auszüge wurden durch Eindampfen konzentriert, und der Verbrauch des Destillates an $^1/_2$ N.-Salzsäure prozentual auf Salpeter berechnet. Als Indikator wurde Methylorange gewählt. Zu den einzelnen Versuchen gelangte stets dasselbe Fleisch zur Verwendung. Daß den Versuchen eine sorgfältige Prüfung der Reagentien und Normallösungen voranging, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Die Ergebnisse waren folgende:

Versuch No.	Angewendete Menge der Lösung	Destillation mit Natronlauge				Destillation mit Magnesia			
		Ohne Reduktion nach Ulsch		Mit Reduktion nach Ulsch		Ohne Reduktion nach Ulsch		Mit Reduktion nach Ulsch	
		Verbrauch an $^1/_2$ N.-Salzsäure ccm	entspr. Kaliumnitrat %	Verbrauch an $^1/_2$ N.-Salzsäure ccm	entspr. Kaliumnitrat %	Verbrauch an $^1/_2$ N.-Salzsäure ccm	entspr. Kaliumnitrat %	Verbrauch an $^1/_2$ N.-Salzsäure ccm	entspr. Kaliumnitrat %
I	100	1,5	0,3788	1,65	0,4166	0,5	0,1263	0,7	0,1768
II	100	—	—	—	—	0,45	0,1136	0,6	0,1515
III	100	1,9	0,4798	—	—	0,6	0,1515	—	—
IV	100	—	—	—	—	0,3	0,0758	0,55	0,1389
V	50	—	—	0,7	0,3535	—	—	0,25	0,1263

Aus diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß sich bei der Destillation der Fleischabkochungen mit Natronlauge recht erhebliche Mengen Ammoniak bilden. Bedeutend günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man sich der Magnesia bedient. In allen Fällen ist nach der Reduktion im Gegensatz zur direkten Destillation ein Plus an Ammoniak bis zu 0,0631 %, auf Salpeter berechnet, gefunden worden und zwar sowohl bei Anwendung von Natronlauge wie Magnesia, eine Beobachtung, die auch von Pfeiffer und Thurmann[1]) gelegentlich des Studiums der Stallmistkonservierung in ähnlicher Weise bei der Reduktion in alkalischer Lösung gemacht ist. Die gefundenen Zahlen beziehen sich auf wasserhaltiges Fleisch und würden sich daher, auf Trockensubstanz berechnet, noch bedeutend erhöhen.

Da demnach das Ulsch'sche Verfahren mit nicht zu vernachlässigenden Fehlerquellen behaftet ist, kann es zur quantitativen Bestimmung des Salpeters im Fleisch nicht empfohlen werden, besonders wenn es sich um exakte Feststellung geringer Salpetermengen handelt. Dasselbe gilt naturgemäß von dem Böttcher'schen, ebenfalls auf der Überführung von Salpetersäure in Ammoniak beruhenden Verfahren.

[1]) Landw. Vers.-Stat. 1896, 46, 1; Zeitschr. analyt. Chem. 1896, 35, 216.

Daß das Ulsch'sche Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure im Wasser, wo es nach Seite 4 der „Vereinbarungen" ohne Einschränkung zugelassen ist, bei Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Substanz aus obigen Gründen einwandfreie Ergebnisse nicht liefern kann, möge gleichfalls an dieser Stelle Erwähnung finden, und dürfte eine entsprechende Abänderung in den „Vereinbarungen" auch hier am Platze sein.

Was das Schlösing'sche Verfahren anbetrifft, so war nach der einschlägigen reichhaltigen Literatur, die Liechti und Ritter[1]) in ihrer Originalarbeit: „Über die Anwendbarkeit der Schlösing'schen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffes bei Gegenwart organischer Substanzen", umfassend und treffend zusammengestellt haben, anzunehmen, daß die stickstoffhaltige organische Substanz im Fleisch ohne nennenswerten Einfluß auf die Untersuchungsergebnisse sein würde.

Zwar haben Pfeiffer und Thurmann in der oben erwähnten Arbeit den Nachweis zu erbringen versucht, daß organische Substanz, wie Harn und Harnstoff, durch Bildung von elementarem Stickstoff nicht unerhebliche Verluste bedingen und die Formel $2\,NH_3 + 3\,NO = 3\,H_2O + 5\,N$ als möglich hingestellt. Liechti und Ritter haben aber bestritten, daß diese Formel für die in Betracht kommenden Fälle zutrifft, und durch zahlreiche Versuche unter Zusatz stickstoffhaltiger anorganischer und organischer Substanzen, wie Ammoniumsalze, Harnstoff, Menschenharn, Kuhharn, Gülle, Mistjauche und Stallmist bewiesen, daß organische Substanz nicht störend wirkt, und das Schlösing'sche Verfahren daher allgemeiner Anwendung fähig ist.

Pfeiffer[2]) hat sich dabei nicht beruhigt, sondern an der Hand neuer Versuche seine ursprünglichen Behauptungen wenigstens in der Hauptsache aufrecht erhalten.

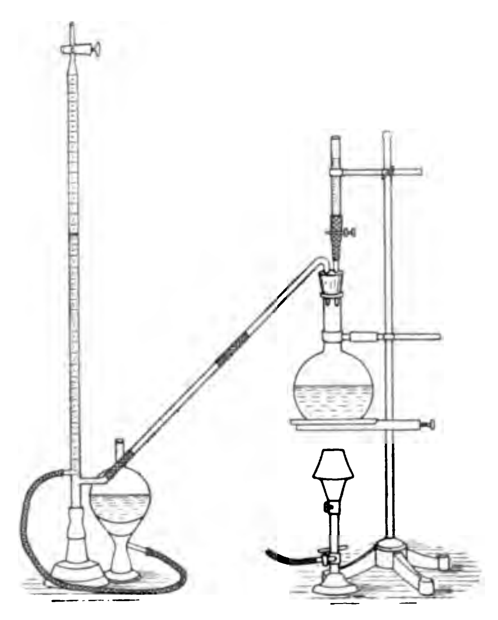
Was die Ausführung des Verfahrens anbetrifft, so werden als Zersetzungskolben teils Apparate mit Tropftrichter (Schlösing-Wagner), teils Einsaugapparate (Schulze-Tiemann) empfohlen. Ich kann einen irgend erheblichen Vorteil in der Anwendung eines Einsaugapparates nicht erblicken, halte es im Gegenteil für zweckmäßig, wenn stets ein großer Überschuß des Reduktionsmittels auf möglichst kleine Mengen der zu untersuchenden Salpeterlösungen einwirkt, wie das nur bei Benutzung eines Tropftrichters geschehen kann. Im Gegensatz zu Liechti und Ritter kann ich nach meinen Erfahrungen nicht einsehen, warum zu genauen Bestimmungen durchaus Quecksilber als Sperrflüssigkeit angewendet werden muß; ich habe mich durchweg, allerdings unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln, der Natronlauge bedient. Die sehr geringe Löslichkeit des Stickoxydes in Lauge kommt praktisch nicht in Betracht, erhebliche Fehler bedingt dagegen ein etwaiger Luftgehalt der Lauge. Letzterer Übelstand kann indes, wie ich im folgenden zeigen werde, auch fast vollständig verhütet werden. Liechti und Ritter haben das Überführen der gefüllten Meßröhren in Cylinder mit ausgekochtem Wasser auch nicht vermieden und, wie Pfeiffer behauptet, tritt unter diesen Bedingungen beim nachträglichen Schütteln des Gases mit Lauge immer eine Volumverminderung auf, die bei der Untersuchung reiner Salpeterlösungen nicht auf Kohlensäure zurückgeführt werden kann, sondern der Entstehung vom Kaliumnitrat zur Last geschrieben werden muß. Allerdings halte ich es bei Anwendung von Natronlauge nicht für vorteilhaft, die Operation nach der

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 205.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 612.

Methode von Schulze-Tiemann[1]) in offener Schale vorzunehmen und die Meßröhren zur Feststellung des Gasvolumens in mit Wasser gefüllte Glascylinder überzuführen, da hierdurch selbstverständlich der Luftzutritt und eine dadurch bedingte teilweise Oxydation des Stickoxydes nicht unwesentlich erleichtert wird. Die nach diesem Verfahren im Ersten chemischen Universitätslaboratorium in Berlin erzielten nicht sehr befriedigenden Ergebnisse (bei Anwendung reiner Salpeterlösungen wurden 92,6 bis 97,75 % wieder gefunden) führe ich auf diese Übelstände zurück. Sehr viel zweckmäßiger ist es, zum Auffangen des Stickoxydes ein Schiff'sches Azotometer anzuwenden, wie es E. Schmidt in seinem „Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie" empfiehlt. Als Sperrflüssigkeit habe ich eine etwa 20 %-ige Natronlauge benutzt, dieselbe kurz vor dem Gebrauch 1/4 Stunde im Kochen erhalten, schnell auf ungefähr 45° abgekühlt und noch warm in das Azotometer gefüllt, das stets zuvor 2—3-mal mit ausgekochtem Wasser ausgespült wurde, um vom letzten Versuche zurückgebliebene lufthaltige Flüssigkeit zu entfernen. Der Zersetzungskolben wurde erst vollständig entlüftet, ehe die Verbindung mit dem Azotometer hergestellt wurde. Der Luftzutritt konnte nunmehr nur durch den Gummischlauch, der das Glasgefäß mit dem Azotometer verbindet, auf dem Wege der Diffusion erfolgen. Dazu gehören indes nach meinen Beobachtungen viele Stunden, und ist bis dahin der Apparat längst temperiert und das Volumen abgelesen.


Fig. 11.

Nebenstehende Figur (Fig. 11) möge den von mir zusammengestellten Apparat veranschaulichen.

Als Zersetzungskolben habe ich ein 150 ccm fassendes Kölbchen aus Schott'schem Glase gewählt, dasselbe mit je 40 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung und 20 %-iger Salzsäure beschickt, die vorher ausgekochte Salpeterlösung durch den Trichter mit Gummiregulierung tropfenweise in die siedende Eisenchlorürlösung eintreten lassen und 2—3-mal mit ausgekochter Salzsäure nachgespült. Der Tropftrichter wurde aus einem Allihn'schen Röhrchen hergestellt. Wie bereits von verschiedenen Seiten empfohlen wurde, habe ich, sobald die Stickstoffoxydentwickelung beendet schien, durch Abkühlen des Zersetzungskolbens ein Vakuum erzeugt und konnte jedesmal bei erneutem Kochen die Entwickelung noch einiger kleiner Gasblasen wahrnehmen. Vorbedingung ist selbstverständlich, daß der Apparat völlig luftdicht schließt, was durch blinde Versuche leicht festgestellt werden kann. Die Herstellung eines Vacuums kann nötigenfalls wiederholt werden; ich habe indes dann weitere Gasentwickelung fast nie mehr

[1]) Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurteilung des Wassers. 4. Aufl. S. 154.

beobachten können. Das Azotometer wurde nunmehr, nachdem das Glasgefäß durch einen kleinen Gummi- oder Korkstopfen geschlossen war, zwei Stunden in einem Raum mit möglichst konstanter Temperatur belassen, durch Heben oder Senken des Glasgefäßes ein gleich hohes Niveau hergestellt, und das abgelesene Volumen auf 0° C. und 760 mm Barometerdruck reduziert. Schon nach 1 1/2 Stunden pflegt eine Änderung des Volumens nicht mehr einzutreten; es empfiehlt sich nach meinen Wahrnehmungen nicht allzu lange mit dem Ablesen zu zögern, da schließlich anscheinend durch die diffundierende Luft eine merkliche, mehr und mehr fortschreitende Abnahme des Gasvolumens stattfindet, und zu recht erheblichen Fehlern Veranlassung gegeben wird. Der Apparat kann, sobald die Verbindung mit dem Azotometer gelöst ist, ohne Erneuerung der Eisenchlorürlösung sofort wieder zu einer neuen Bestimmung benutzt werden, falls ein zweites Azotometer zur Hand ist; es ist dies ein weiterer Vorteil gegenüber der Modifikation von Schulze-Tiemann. Zur Berechnung der Analysen habe ich mich der Quincke'schen vierstelligen Logarithmentafeln bedient; es ist nicht die Tension der 20%-igen Natronlauge, sondern in Übereinstimmung mit E. Schmidt diejenige des Wasserdampfes zugrunde gelegt worden, da die dadurch bedingten Fehler so gering sind, daß sie vernachlässigt werden können.

Bestimmungen mit reinen Salpeterlösungen.

Versuch No.	Angewendetes Kaliumnitrat		Gefunden				
	Lösung (1%-ig) ccm	g	Gas-Volumen ccm	Barometerstand mm	Temperatur ° C	Kaliumnitrat g	Kaliumnitrat %
1	10,0	0,100	23,70	764,5	16,2	0,09993	99,93
2	9,5	0,095	22,80	770,8	21,4	0,09456	99,54
3	5,5	0,055	13,35	763,4	18,8	0,05552	100,95
4	5,0	0,050	11,90	764,3	16,8	0,05002	100,04
5	4,5	0,045	10,60	762,0	15,0	0,04479	99,53
6	2,0	0,020	4,70	763,3	14,7	0,01992	99,60

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens für die Untersuchung von Fleisch zu prüfen, wurden zu den folgenden Versuchen No. 1—6 je 50 g Fleisch verschiedener Herkunft mit Wasser bis zum Volumen von 250 ccm ausgekocht, und es kamen zu den einzelnen Versuchen 50—200 ccm der Abkochungen zur Verwendung. Nachdem dieselben durch Eindampfen bis auf etwa 10 ccm konzentriert waren, wurden sie entsprechend mit Salpeterlösung versetzt. Bei dem Versuch No. 3 habe ich mir von anderer Seite eine abgewogene, mir unbekannte Menge Salpeter der Fleischabkochung zusetzen lassen. Die Versuche No. 7 und 8 wurden in der Weise ausgeführt, daß 50 g Fleisch mit 60 ccm obiger Salpeterlösung versetzt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Diphenylaminreaktion ausgekocht wurden. Das Volumen der vereinigten Auszüge betrug 1000 ccm, es gelangten 200 und 100 ccm davon zur Verwendung.

Salpeterbestimmungen im Fleisch.

Versuch No.	Angewendet				Gefunden				
	Fleischabkochung	Kaliumnitrat			Gas-Volumen	Barometerstand	Temperatur	Kaliumnitrat	
		Lösung (1 %-ig)		im Fleisch					
	ccm	ccm	g	%	ccm	mm	° C	g	%
1	50	10,0	0,1000	1,000	24,00	760,4	16,0	0,10070	100,70
2	100	8,0	0,0800	0,400	19,20	761,3	18,0	0,07993	99,91
3	150	—	0,0526	0,175	12,62	766,8	18,5	0,05278	100,34
4	100	5,2	0,0520	0,260	12,40	760,4	14,3	0,05244	100,85
5	200	3,0	0,0300	0,075	7,30	766,3	19,0	0,03045	101,50
6	50	0,6	0,0060	0,060	1,50	755,3	20,5	0,00612	102,00
7	200	—	0,1200	1,200	29,35	755,8	21,0	0,11950	99,58
8	100	—	0,0600	1,200	14,60	760,6	20,6	0,05998	99,97

Aus den gefundenen Zahlen geht deutlich hervor, daß das Schlösing'sche Verfahren unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen sich zur Salpeterbestimmung im Fleisch, auch wenn es sich um die Feststellung geringer Mengen handelt, durchaus eignet, und die organische stickstoffhaltige Substanz ohne Einfluß auf die erzielten Ergebnisse ist.

Ich behalte mir vor, nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren weitere Versuche anzustellen unter Zusatz der Substanzen, die nach Pfeiffer und Thurmann störend auf die Methode wirken sollen, da dies aufzuklären, nicht nur im allgemeinen wissenschaftlichen Interesse liegt, sondern die Frage, ob das Schlösing'sche Verfahren allgemeiner Anwendung fähig ist, für den Agrikulturchemiker von größter Wichtigkeit ist.

Über anormale Butter.

Von

Dr. Karl Fischer.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschaustelle Bentheim.

Vor einiger Zeit berichtete A. Reinsch in dieser Zeitschrift [1]) über eine sogenannte „anormale" Butter, bei der die gewöhnlich zur Beurteilung von Butter herangezogenen Konstanten abnorme Werte zeigten. Wir hatten nun in letzter Zeit Gelegenheit hier Butter zu untersuchen, bei der die ermittelten Werte noch weit größere Abweichungen von den normalen Zahlen zeigten, wie in dem von A. Reinsch beschriebenen Falle.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 505.

Da die Frage der Beurteilung der bei der Untersuchung von Butter ermittelten Werte gerade in letzter Zeit wieder lebhaft erörtert worden ist, dürften die hier gemachten Beobachtungen auch für weitere Kreise von Interesse sein.

Anfang April dieses Jahres wurden hier von zwei verschiedenen Seiten Butterproben, die von demselben Landwirt stammten, zur Untersuchung eingeliefert. Die eine Probe stammte aus einer Lieferung vom 1. April, die andere Probe aus einer solchen vom 8. April. Beide Proben Butter waren von rein weißer Farbe, fast ohne Geruch und im Geschmack Schmalz ähnlich. Die Untersuchung zeigte die nachstehenden unter A und B aufgeführten Ergebnisse:

	Probe A vom 1. IV. 05	Probe B vom 8. IV. 05	Probe C vom 15. IV. 05	Probe D vom 26. IV. 05
Wassergehalt	14,40 %	15,44 %	—	—
Säuregrade	—	1,6	—	—
Refraktion [1]	+3,7	+3,7	+4,0	+3,0
Reichert-Meißl'sche Zahl	19,3	17,5	16,8	17,8
Verseifungszahl	213,0	209,8	206,7	206,7
Molekulargewicht der nichtflüchtigen unlöslichen Fettsäuren (nach Juckenack u. Pasternack)	—	271,0	271,0	272,2
Jodzahl	—	—	44,4	39,0
Sesamöl-Reaktion	negativ	negativ	—	—

Das auf Grund des Untersuchungsergebnisses erstattete Gutachten lautete dahin, daß beide Buttern, falls nicht ganz abnorme Verhältnisse in der Kuhhaltung des betreffenden Lieferanten vorhanden, mit einem Fremdfett verfälscht seien.

Um den Fall aufzuklären, wurden von der Polizeibehörde nochmals wieder Butterproben entnommen, die aus Lieferungen vom 15. und 26. April stammten. Diese beiden Proben C und D der vorstehenden Tabelle zeigten noch größere Abweichungen von den normalen Zahlen:

Da bei einer polizeilichen Vorladung der Verkäufer der Butter, ein hier hochangesehener, unbescholtener Landwirt, eine Fälschung entschieden bestritt, wurden zur Stallprobe geschritten und von der am 27. April abends und 28. April morgens unter polizeilicher Aufsicht ermolkenen Milch je 5 l entnommen. Die Untersuchung der beiden Milchproben ergab folgende normalen Werte:

		Abendmilch	Morgenmilch
Spezifisches Gewicht bei 15°	der Milch	1,0322	1,0322
	des Serums	1,0286	1,0282
Trockensubstanz		12,24 %	12,53 %
Fett		3,36 „	3,38 „

Diese beiden Milchproben wurden gemischt und der sich nach zweitägigem Stehen absetzende Rahm in einer Haushaltungsbuttermaschine sachgemäß verbuttert. Die so erhaltene Butter (E) stimmte in ihren äußeren Eigenschaften wie Farbe, Geruch und Geschmack vollständig mit den vorher eingelieferten Proben überein, die Untersuchung zeigte das nachstehende Ergebnis:

[1]) Spezialthermometer für Winterbutter.

	Stallproben bei Trockenfütterung	
	Probe E vom 27. u. 28. IV. 05	Probe F vom 2. V. 05
Wasser	—	14,13 %
Refraktion	+ 3,2	+ 3,1
Reichert-Meißl'sche Zahl	15,4	17,6
Verseifungszahl	206,9	205,5
Molekulargewicht der nichtflüchtigen unlöslichen Fettsäuren	270,7	272,2
Jodzahl	40,7	39,7

Da die bei der selbsthergestellten Butter ermittelten Werte ziemlich mit den bei den anderen Proben gefundenen Werten übereinstimmten, war somit erwiesen, daß eine Verfälschung der Butter nicht stattgefunden hatte.

Nunmehr lag die Frage nahe, festzustellen, wodurch diese abnorme Zusammensetzung der Butter bedingt war. Der betreffende Landwirt zeigte für die Aufklärung dieser Frage selbst großes Interesse und erteilte daher gerne jede gewünschte Auskunft; ferner stellte er weitere Proben bereitwilligst zur Verfügung. In der betreffenden Kuhhaltung waren neben einer Reihe Jungrinder vier milchgebende nicht rassereine holländische Kühe leichteren Schlages vorhanden. Der Ernährungs- und Gesundheitszustand der Kühe war anscheinend vorzüglich, Krankheiten hatten sie nach Angabe der Besitzer niemals gehabt. Unter den vier in Betracht kommenden Kühen befanden sich drei Rinder von etwa zwei Jahren und eine Kuh von etwa 7—8 Jahren; zwei der Rinder hatten im Januar, eines im August und die Kuh zum letzten Mal im Oktober gekalbt. Die drei Rinder und die Kuh gaben bei zweimaligem Melken bei Trockenfütterung am Tage etwa 20 l, bei Weidegang etwa 22 l Milch. An Futter erhielten sie zusammen täglich etwa 20 kg eines Futtermehles, bestehend aus gleichen Teilen Erdnußmehl, Leinmehl und Baumwollsamenmehl. Die Futtermehle waren von guter Beschaffenheit. Das Erdnußmehl enthielt 9,56 %, das Leinmehl 7,22 % und das Baumwollsamenmehl 8,96 % Fett. Nebenher wurde Heu und Stroh, allerdings in sehr mäßigen Mengen verfüttert.

Um nun festzustellen, ob Butter, die bei dem Landwirt im großen bereitet war, dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie die im Laboratorium hergestellte Butter, wurde am 2. Mai unter Aufsicht Butter aus Centrifugenrahm, der von drei Tagen stammte, bereitet. Die Untersuchung dieser Butter (F) zeigte obenstehendes Ergebnis.

Auch durch diese Untersuchung war wieder bestätigt, daß hier eine ganz abnorm zusammengesetzte Butter vorlag.

Da der Gesundheitszustand der Kühe ein guter, war die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß die abnorme Beschaffenheit der Butter auf das einseitige Futter mit Futtermehlen zurückzuführen war. Auf meine Veranlassung wurde daher in der nächsten Zeit den Kühen nur Grünfutter verabreicht bezw. wurden sie auf die Weide getrieben. Nach achttägigem Weidegang ergab die Untersuchung einer aus Morgen- und Abendmilch selbst bereiteten Butter, daß die veränderte Fütterung einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Butter noch kaum ausgeübt hatte. Nach 14-tägigem Weidegang trat der Einfluß des Futters schon deutlicher zutage, jedoch zeigte die Butter auch jetzt noch eine anormale Zusammensetzung. Zwar war die Reichert-Meißl'sche Zahl und die Verseifungszahl gestiegen, aber die gefundenen

Werte waren immer noch sehr niedrig. Auch nach fünfwöchigem Weidegang trat hierin keine Änderung ein, es zeigte im Gegenteil die nach dieser Zeit aus Morgen- und Abendmilch selbst bereitete Butter noch ähnlich anormale Zahlen, wie die Butter nach 14-tägigem Weidegang. Vielleicht ist dieses darauf zurückzuführen, daß mittlerweilen eines der Rinder verkauft worden war. In bezug auf äußere Beschaffenheit war die nach achttägigem Weidegang erhaltene Butter schon, mit Ausnahme des etwas talgigen Geschmackes tadellos.

Die für die Butter nach achttägigem, vierzehntägigem und fünfwöchigem Weidegang ermittelten Zahlen waren folgende:

Bezeichnung der Konstanten	Butter bei Weidegang		
	Probe G. Nach 8 Tagen Weidegang	Probe H. Nach 14 Tagen Weidegang	Probe I. Nach 5 Woch. Weidegang
Refraktion: Spezialthermometer für Winter-Butter	+4,0	+3,5	+3,7
Refraktion: Spezialthermometer für Sommer-Butter	+2,2	+1,7	+1,9
Reichert-Meißl'sche Zahl	17,6	23,6	22,2
Verseifungszahl	209,0	215,3	212,4
Molekulargewicht der nichtflüchtigen unlöslichen Fettsäuren	269,6	268,4	267,0
Jodzahl	47,3	44,7	46,3

Wir haben somit hier einen Fall von abnormer Butter, bei der die Abnormität nicht durch das Futter allein bedingt ist. Zwar sind die ermittelten Werte bei der nach einseitiger Stallverfütterung gewonnenen Butter weit mehr von den normalen Zahlen abweichend, wie bei den später untersuchten Butterproben, immerhin liegen aber auch die hierfür ermittelten Zahlen weit außerhalb der Grenzen für reine Kuhbutter. Da die Kühe anscheinend durchaus gesund waren, auch die ganzen Verhältnisse in der Kuhhaltung denkbar günstig lagen — warme, gute Stallungen —, so bleibt die Frage, wodurch die abnorme Beschaffenheit der Butter bedingt war, ungelöst. Auch auf die Rasse der Kühe kann die abnorme Butter nicht zurückgeführt werden, da hier fast allgemein dieselbe Rasse, eine Mischrasse von Kühen leichteren holländischen Schlages, gezüchtet wird. Die bislang hier beobachteten Reichert-Meißl'schen Zahlen waren meist recht hoch; als niedrigste Zahl wurde 26,1 gefunden.

Um nun festzustellen, ob auch die anderen bisweilen zur Beurteilung von Butter herangezogenen Konstanten, wie die Neue Butterzahl (Polenske), Jodzahl, Schmelz- und Erstarrungspunkt, entsprechende Abweichungen zeigten, sind auch diese Zahlen, teilweise noch nachträglich, bestimmt worden. Die bei sämtlichen Proben ermittelten Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Sämtliche Werte sind mindestens doppelt, die Zahlen für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen unlöslichen Fettsäuren, die oft untereinander eine wenig gute Übereinstimmung zeigten, mindestens viermal bestimmt. Bei der Butter A konnten aus Mangel an Material einige Bestimmungen nicht ausgeführt werden.

Konstanten der Butterfette	Butter bei Stallfütterung						Butter bei Weidegang		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Refraktion bei 40°	—	46,9	47,0	46,3	46,6	46,6	47,2	46,8	47,0
Refraktion Spezial-thermometer W	+3,7	+3,7	+4,0	+3,0	+3,2	+3,1	+4,0	+3,5	+3,7
Refraktion Spezial-thermometer S	—	—	—	—	—	—	+2,2	+1,7	+1,9
Reichert-Meißl'sche Zahl	19,3	17,5	16,8	17,8	15,4	17,6	17,6	23,6	22,2
Polenske'sche Zahl	—	1,55	1,7	0,8	0,7	0,85	1,2	1,6	1,2
Verseifungszahl	213,0	209,3	206,7	206,7	206,9	205,5	209,0	215,3	212,4
Molekulargewicht der nichtflüchtigen unlöslichen Fettsäuren	—	271,0	271,0	272,2	270,7	272,2	269,6	268,3	267,0
Jodzahl	—	42,0	44,4	39,0	40,7	39,7	47,3	44,7	46,3
Schmelzpunkt	—	41,5	39,2	44,2	42,5	45,3	35,5	35,7	36,0
Erstarrungspunkt	—	27,8	27,9	31,4	28,2	30,9	24,4	22,4	22,6

Über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Fruchtsaftaschen und ihrer Alkalität.

Von

A. Beythien.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Die Aufsehen erregende Veröffentlichung, durch welche Herr Dr. F. Evers-Düsseldorf[1]) im Vorjahre versuchte, die Analyse und Begutachtung des Himbeersyrups in neue Bahnen zu lenken, hat in der wissenschaftlichen Literatur keine Anerkennung, hingegen von zahlreichen Fachgenossen wie Spaeth[2]), Juckenack und Pasternack[3]), Lührig[4]), Buttenberg[5]), Lepère[6]), Matthes[7]) so entschiedenen Widerspruch gefunden, daß sie für die Kreise der Nahrungsmittelchemiker als abgetan zu gelten hat. Wenn ich trotzdem noch einmal auf sie zurückkomme, so ist hierfür lediglich die Tatsache maßgebend, daß die Vertreter der Industrie die Arbeit des Herrn Evers noch immer zu ihren Gunsten verwerten, und daß der Autor selbst, anstatt auch nur den leisesten Versuch zu einer Erklärung oder Berichtigung seiner seltsamen Ergebnisse zu machen, den vielfachen Angriffen in der Fachpresse gegenüber ein vollkommenes Stillschweigen beobachtet. Vor allem aber erscheint eine nochmalige Besprechung

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 319.
[2]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 538.
[3]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 548.
[4]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 657.
[5]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 141.
[6]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 406; diese Zeitschrift 1905, 9, 611.
[7]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 480.

der Alkalitäts-Frage deshalb geboten, weil Herr Dr. Evers auch jetzt noch fortfährt, in gerichtlichen Gutachten die von Spaeth geschaffene Grundlage der Himbeersyrup-Beurteilung als falsch und durch seine eigene Arbeit widerlegt hinzustellen. So finden sich z. B. in seinem, am 2. Februar 1905 für eine Verhandlung vor der hiesigen Berufungskammer erstatteten Gutachten, folgende Sätze:

„Im Jahre 1901 sind von dem Erlanger Chemiker Dr. Spaeth Normen für die Beurteilung von Himbeersyrup aufgestellt worden. Dr. Spaeth fordert für reinen Himbeersyrup einen Aschengehalt von mindestens 0,2% und eine Alkalität der Asche von mindestens 2 ccm N.-Säure . . . . . Eine Verfälschung im Sinne des Fruchtsafthandels würde nur dann vorliegen, wenn der Fruchtsaft durch eine erhebliche Menge Wasser verdünnt worden wäre. Als eine solche kann aber die Verdünnung mit 10% Wasser nicht angesehen werden. Durch den Zusatz von 10% wird auch der Syrup in seiner prozentualen Zusammensetzung nicht so stark verändert, daß die Gehaltsziffern für Zucker und Rohsaft außerhalb der Grenzen fallen, welche für reinen Arzneihimbeersyrup erfahrungsgemäß angenommen werden. Ich habe im verflossenen Jahre zahlreiche selbstbereitete Himbeersyrupe bezw. Himbeerrohsäfte untersucht, die sich bezl. des Aschengehaltes und der Alkalität der Asche wesentlich anders verhielten, als Dr. Spaeth angegeben hat. Aschengehalt und Alkalität sind oft ganz bedeutend geringer, und die Grenzen so weit auseinandergehend, daß die Bedeutung der Prüfungsmethode von Dr. Spaeth wesentlich eingeschränkt werden muß. 10 selbst 20% und mehr Wasserzusatz lassen sich chemisch mit Sicherheit nicht feststellen. Außerdem leidet die Prüfungsmethode an sich an solchen Mängeln, daß bei gleichem Prüfungsobjekt der Befund mehrerer, selbst analysenfester Chemiker meist erheblich verschieden ausfällt . . . .
Der Alkohol verschlechtert aber den Syrup noch, da ein alkoholfreier Fruchtsaft als gesunder gilt, wie ein bis zu 20% gespriteter, während durch den Wasserzusatz von 10% unter Umständen eine Verbesserung erzielt wird, indem ein zu hoher Fruchtsäuregehalt reduziert und dadurch eine zu weit gehende Inversion des Rohrzuckers vermieden wird, die häufig mit einer sehr lästigen Ausscheidung von Dextrose verbunden ist. Was den Zusatz von Salicylsäure betrifft, so ist hervorzuheben, daß Salicylsäure ein natürlicher Bestandteil vieler Früchte, auch der Himbeeren ist, daß also die Natur selbst diese Substanz als Konservierungsmittel gewählt hat etc. . . ."

Ich muß es mir versagen, näher auf die erstaunliche Entdeckung einzugehen, daß ein Zusatz von Wasser den Himbeersyrup verbessere, „weil dadurch ein zu hoher Fruchtsäuregehalt reduziert wird", obwohl es nahe läge, diese Methode im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit zur Verbesserung des sehr sauren Citronensaftes, des Bieres und anderer Genußmittel einer Kritik zu unterziehen.

Ich übergehe auch die kühne Schlußfolgerung, daß die in Früchten aufgefundenen minimalen Salicylsäurespuren von der Natur selbst als Konservierungsmittel auserwählt worden seien; eine Idee, die sehr an das von Du Bois-Reymond geprägte berühmte Wort von der „anscheinend absichtsvoll zweckmäßigen Einrichtung der Natur" anklingt.

Vielmehr will ich mich lediglich auf den Versuch beschränken, noch einmal die Richtigkeit der Spaeth'schen Untersuchungen und damit e contrario das Irrige der entgegengesetzten Beobachtungen des Herrn Dr. Evers darzutun.

Wie Spaeth, Juckenack u. a. habe auch ich schon im vorigen Jahre gleich nach dem Erscheinen der Evers'schen Veröffentlichung darauf hingewiesen[1]), daß

---

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 544.

das von diesem gefundene Verhältnis zwischen der Menge der Mineralstoffe und ihrer Alkalität zu allen früheren Erfahrungen in Widerspruch steht, indem Evers die Alkalität, ausgedrückt in ccm N.-Säure, nicht wie die übrigen Autoren 10—15-mal, sondern nur etwa 5-mal so hoch wie den Aschengehalt findet. Ich habe dann weiter versucht die Unmöglichkeit eines derartigen Verhältnisses aus der quantitativen Zusammensetzung der Mineralstoffe abzuleiten, ohne mir allerdings zu verhehlen, daß die in sehr geringer Zahl vorhandenen Analysen von Himbeersaftaschen für dieses Vorhaben keine hinreichend sichere Grundlage darboten. Und doch schien mir hierin die einzige Möglichkeit einer exakten Beweisführung zu liegen, da selbst die größte Zahl entgegengesetzter Befunde die Unrichtigkeit der Evers'schen Ergebnisse nur immer wahrscheinlicher machen, aber nicht mathematisch sicher dartun kann. Zwar dürfte Evers seine ursprüngliche Erklärung der Spaeth'schen Befunde, nämlich daß dessen Himbeersäfte ganz abnorm zusammengesetzt gewesen seien, inzwischen als unhaltbar erkannt haben, seitdem die Untersuchungen aller vorgenannten Fachgenossen für Beeren der verschiedensten Herkunft aus Bayern, Brandenburg, Sachsen und Thüringen, ja selbst den Niederlanden zu den gleichen Werten führten, aber er könnte doch immerhin noch behaupten, daß seine sämtlichen Gegner die Alkalität falsch bestimmt hätten, und daß nur seine eigenen Zahlen richtig seien. Dieser zwar unwahrscheinliche, aber immerhin mögliche Einwand kann nur aus der Zusammensetzung der Mineralstoffe widerlegt werden, weil die Alkalität eine einfache Funktion der Aschenbestandteile ist, und ich habe daher zur Ausfüllung der vorhandenen Lücke die Aschenanalyse einer größeren Anzahl von Fruchtsäften ausgeführt und dazu neben dem Himbeersaft auch Citronensaft, Kirschsaft, Johannisbeersaft und Erdbeersaft in den Kreis der Untersuchung mit einbezogen.

Die Herstellung der Asche wurde in der üblichen Weise, und zwar vorsichtshalber, um eine Verunreinigung durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases sicher zu vermeiden, mit Hilfe des Spiritusbrenners ausgeführt, wenngleich ich Lührig darin vollkommen beistimme, daß man für die Zwecke der Praxis ruhig auf einer durchlochten Asbestplatte mit der Gasflamme veraschen kann, ohne einen Fehler befürchten zu müssen. Die Bestimmung der Alkalität erfolgte nach dem Übersättigen mit Schwefelsäure und dem Verjagen des Kohlendioxyds durch Rücktitration mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator.

Zur Abscheidung der Kieselsäure wurde eine gewogene Menge der Mineralstoffe in einer Porzellanschale[1]) mit Salzsäure mehrmals eingedampft, und der beim Aufnehmen mit Wasser ungelöst bleibende Rückstand abfiltriert und gewogen. Von dem auf ein bestimmtes Volum aufgefüllten Filtrate diente ein Teil zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. In einem anderen wurden zunächst durch Kochen der neutralisierten und mit Natriumacetat versetzten Lösung Eisen und Tonerde als Phosphate, und im Filtrate davon Kalk und Magnesia gefällt. Für die Bestimmung der Kohlensäure (im Geißler'schen Apparate), der Phosphorsäure (Molybdänmethode) und endlich des Chlors wurden besondere Portionen Asche benutzt. In einigen Fällen habe ich auch nach dem v. Knorre'schen Verfahren den Mangangehalt ermittelt, sehe aber einstweilen von einer Mitteilung der erhaltenen Werte (0,2—0,3 %) als für den vorliegenden Zweck belanglos ab, um vielleicht später an der Hand eines größeren

[1]) Die direkte Behandlung der Asche in der Platinschale verbietet sich, weil der meist nicht unbeträchtliche Mangangehalt eine Chlorentwickelung im Gefolge hat.

Zahlenmaterials auf diesen für manche Fruchtsäfte charakteristischen Bestandteil zurückzukommen.

In der nachstehenden Tabelle sind zunächst die für alle untersuchten Aschen erlangten Werte eingetragen, und außerdem habe ich zur Vervollständigung drei von Farnsteiner ausgeführte Analysen, nämlich eine von Citronensaft-[1]) und zwei von Apfelsinensaftaschen[2]) hinzugestellt.

Tabelle I.

No.	Bezeichnung des Fruchtsaftes	Kali (K_2O) %	Natron (Na_2O) %	Kalk (CaO) %	Magnesia (MgO) %	Eisen- und Tonerde-phosphate $(Fe, Al)_2 (PO_4)_3$ %	Kieselsäure (SiO_2) %	Phosphorsäure (P_2O_5) %	Schwefelsäure (SO_3) %	Chlor (Cl) %	Kohlensäure (CO_2) %
1	Himbeersaft . .	49,70	1,05	7,51	5,67	0,56	0,68	8,87	4,03	1,26	25,32
2	„ . .	50,61	1,10	8,26	5,01	1,42	0,27	6,25	3,10	0,86	28,60
3	„ . .	48,03	1,00	9,68	4,92	0,86	0,43	6,19	2,61	1,82	27,63
4	„ . .	51,23		7,89	5,80	0,38	0,36	7,50	1,20	0,63	29,02
5	„ mit Nachpresse	47,01	1,70	9,48	5,93	1,02	0,26	5,03	2,64	0,92	28,74
6	Citronensaft . .	50,01	2,22	9,25	3,27	3,00	1,11	5,32	2,12	0,27	28,60
7	„ . .	46,07	2,00	7,90	4,93	3,41	0,66	3,40	1,83	1,20	29,59
8	„ . .	48,30	1,96	8,14	4,06	2,48	0,86	4,38	1,90	0,80	29,04
9	„ . .	46,80	3,00	9,00	4,44	2,35	1,00	6,27	2,05	0,93	28,01
10	„ (Farnsteiner)	43,50	3,45	9,28	5,57	1,59	—	7,22	2,12	1,59	28,65
11	Kirschsaft . . .	50,26	5,10	5,00	4,30	3,14	0,56	7,30	2,38	0,11	28,00
12	„ . . .	52,38		5,63	2,33	3,83	1,63	8,66	1,17	0,21	25,81
13	„ . . .	56,38		4,96	2,14	3,45	0,96	8,49	1,19	0,96	26,00
14	Apfelsinensaft (Farnsteiner)	48,56	2,89	6,01	4,57	0,96	—	6,25	1,44	1,68	29,81
15	Apfelsinensaft (Farnsteiner)	50,66	1,69	7,88	3,94	1,88	—	5,07	3,94	0,56	29,64
16	Johannisbeersaft .	53,70		4,26	4,31	0,38	0,11	15,64	1,28	0,20	20,10
17	„ .	52,20		5,39	2,59	2,42	1,04	5,64	1,64	0,24	28,90
18	Erdbeersaft . .	42,50		12,05	4,10	0,69	0,63	8,56	1,00	0,31	27,05

Um aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung der Asche die Alkalität gegen Phenolphtalein zu erfahren, rechnet man zweckmäßig zunächst die sämtlichen Basen: Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium auf das entsprechende Äquivalent Kaliumoxyd um. Von der erhaltenen Summe subtrahiert man die Kalimengen, welche von der Schwefelsäure, dem Chlor und der Phosphorsäure zur Bildung der gegen Phenolphtalein neutralen Verbindungen K_2SO_4, KCl und K_2HPO_4 verbraucht werden, und erfährt dann aus dem verbleibenden Rest die Alkalität der Asche.

[1]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 15.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 9, 603.

Zur völligen Klarstellung meines Gedankenganges gestatte ich mir die Rechnung an einem praktischen Beispiele, dem Himbeersaft No. 1, durchzuführen:

Die Asche enthält 49,7 % K_2O; 1,05 % Na_2O; 7,51 % CaO; 5,67 % MgO. Unter Zugrundelegung der internationalen Atomgewichte (O = 16) entsprechen

62,1 g Na_2O = 94,3 g K_2O; also 1,05 % Na_2O = 1,57 % K_2O
56,0 „ CaO = 94,3 „ K_2O; also 7,51 „ CaO = 12,66 „ „
40,36 „ MgO = 94,3 „ K_2O; also 5,67 „ MgO = 13,25 „ „
dazu gefunden . . . . 49,70 „ „

gibt als Äquivalent der Basen 77,18 % K_2O.

Das Äquivalent der Säuren erhält man in folgender Weise: Die Asche enthält 4,03 % SO_3; 1,26 % Cl und 8,87 % P_2O_5.

Nach der Gleichung: $SO_3 + K_2O = K_2SO_4$ entsprechen
80,06 g SO_3 = 94,3 g K_2O; also 4,03 % SO_3 = 4,75 % K_2O.

Nach der Gleichung: $2HCl + K_2O = 2KCl + H_2O$ entsprechen
70,9 g Cl = 94,3 g K_2O; also 1,26 % Cl = 1,68 % K_2O.

Nach der Gleichung: $P_2O_5 + 2K_2O + H_2O = 2K_2HPO_4$ entsprechen
71,0 g P_2O_5 = 94,3 g K_2O; also 8,87 % P_2O_5 = 11,78 % K_2O;

also Äquivalent der Säuren = 18,21 % K_2O.

Die Differenz beider Äquivalente 77,18—18,21 = 58,97 ergibt die Menge des freien, bezw. in der Asche an Kohlensäure gebundenen Kaliumoxyds, aus dem sich nach dem Ansatz 47,15 g K_2O = 1 l N.-Säure die Alkalität zu $\frac{58,97 \times 1000}{47,15} = 1251$ berechnet; d. h. 100 g Asche haben eine Alkalität von 1251; das Verhältnis von Asche zu Alkalität ist 1 : 12,51.

Der einfachere Weg, die Alkalität aus dem analytisch ermittelten Kohlensäuregehalte allein zu berechnen, führt zu unrichtigen Werten, weil in der Asche neben den Karbonaten nicht das gegen Phenolphtalein neutral reagierende Dikaliumphosphat, K_2HPO_4, sondern Trikaliumphosphat K_3PO_4 enthalten ist. Es muß daher zu dem Äquivalent der Kohlensäure noch das des Trikaliumphosphates hinzugenommen werden, im Sinne der Gleichung:

$$K_3PO_4 + HCl = K_2HPO_4 + HCl,$$

d. h. für je 71 g P_2O_5 ist 1 l N.-Säure zu addieren.

Diese Rechnung gestaltet sich bei dem konkreten Beispiel, dem Himbeersaft No. 1 folgendermaßen:

Gefunden wurden 25,32 % CO_2 und 8,87 % P_2O_5.
44 g CO_2 = 2000 ccm N.-Säure; 25,32 % CO_2 = 1151 ccm N.-Säure
71 g P_2O_5 = 1000 „ „ „ ; 8,87 % P_2O_5 = 125 „ „ „

Alkalität = 1276.

Ganz genau wird diese Berechnung übrigens auch unter Berücksichtigung des Phosphorsäureäquivalentes niemals, weil bekanntlich nach Woy[1]) ein Teil der Phosphorsäure beim Glühen in Pyrophosphat übergeht, und für diesen Fehler keine Korrektur angebracht werden kann.

Führt man die soeben angegebene Rechnung für die sämtlichen in Tabelle I angeführten Aschenanalysen aus, so erlangt man folgende Werte:

[1]) Chem.-Ztg. 1897. 21, 471.

Tabelle II.

No.	Bezeichnung des Fruchtsaftes	Mineral-stoffe im Saft	Alkalität		Verhältnis von Asche (%) zu Alkalität (ccm N.-Säure)		
			gefunden	berechnet aus Basen und Säuren	gefunden	berechnet aus	
						Basen und Säuren	Kohlensäure allein
		%	ccm N.-Säure	ccm N.-Säure	= 1:	= 1:	= 1:
1	Himbeersaft	0,654	8,14	8,18	12,4	12,5	11,5
2	"	0,702	9,30	9,67	13,2	13,8	13,0
3	"	0,612	8,20	8,26	13,5	13,5	12,6
4	"	0,679	9,28	9,51	13,7	14,0	13,2
5	" mit Nachpresse	0,416	6,07	6,08	14,6	14,6	13,1
6	Citronensaft	0,526	7,30	7,43	13,9	14,1	13,0
7	"	0,514	7,20	7,13	14,0	13,7	13,4
8	"	0,482	6,60	6,68	13,7	13,9	13,2
9	"	0,450	6,10	6,20	13,6	13,7	12,7
10	" (Farnsteiner) .	0,377	4,91	5,04	13,0	13,4	13,0
11	Kirschsaft	0,540	7,40	7,39	13,7	13,7	12,8
12	"	0,600	7,02	6,89	11,7	11,5	11,7
13	"	0,481	5,45	5,49	11,3	11,4	11,8
14	Apfelsinensaft (Farnsteiner)	0,416	5,62	5,37	13,5	12,9	13,5
15	" (")	0,533	7,20	7,20	13,5	13,5	13,5
16	Johannisbeersaft	0,586	5,60	6,02	9,5	10,3	9,1
17	"	0,602	7,62	7,36	12,6	12,2	13,1
18	Erdbeersaft	0,514	6,42	6,48	12,5	12,6	12,3

Diese Tabelle lehrt zunächst, daß bei allen 18 Fruchtsaftaschen, und zwar sowohl bei den 3 von Farnsteiner, wie den 15 von mir untersuchten, die gefundene Alkalität mit der aus der Aschenanalyse berechneten innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenze übereinstimmt, und beweist sonach in unanfechtbarer Weise, daß das von mir benutzte Verfahren der Alkalitätsbestimmung zu richtigen Werten führt. Die Tabelle bestätigt aber auch, in Übereinstimmung mit meinen früheren Angaben, daß das Verhältnis der Mineralstoffe zu ihrer Alkalität zwischen 1 : 10 und 1 : 15 liegt, und beweist damit außerdem, daß alle die nach dem gleichen Verfahren von Spaeth, Juckenack, Lührig und den übrigen Autoren gefundenen Alkalitätswerte richtig sein müssen. Wenn also irgend jemand abnorme Säfte in Händen gehabt hat, so ist dies, darüber kann kein Zweifel aufkommen, nicht Spaeth, sondern höchstens Herr Dr. Evers gewesen.

Es läßt sich aber auf Grund der mitgeteilten Aschenanalysen noch weiter dartun, daß die Evers'schen Zahlen selbst an ganz abnormen Säften gar nicht gewonnen sein können, sondern daß das von ihm mitgeteilte Verhältnis von Mineralstoffen zu Alkalität eine analytische Unmöglichkeit ist. Die Alkalität einer Fruchtsaftasche wird um so niedriger ausfallen, je höher der Gehalt an Schwefelsäure und Chlor ist, und je mehr der Kalk

und die Magnesia den Alkalien gegenüber zurücktreten, weil ihre Alkalität wesentlich höher als die des Kalis ist. Machen wir also einmal zugunsten der Evers'schen Befunde, d. h. zur Ableitung einer Asche mit möglichst niedriger Alkalität die Annahme, wir hätten eine Himbeersaftasche mit recht viel Schwefelsäure und Chlor, hingegen recht wenig Kalk und Magnesia.

Nach allen Erfahrungen wird man einen Schwefelsäuregehalt von 4% und einen Chlorgehalt von 2% als außergewöhnlich hoch bezeichnen müssen. Setzen wir daher diese Zahlen ein und nehmen dazu weiter den niedrigsten von uns gefundenen Wert für Kalk mit 4,26% und für Magnesia mit 2,14%, ferner für Eisen, Mangan und Kieselsäure zusammen noch rund 2%, so erhalten wir als Summe aller dieser Bestandteile 14,40, bezw. nach Abzug des Sauerstoff-Äquivalentes für 2% Chlor die Zahl 13,95%. Dazu müssen wir noch wegen des Überschusses der Basen über die Säuren eine gewisse Menge Kohlensäure hinzurechnen, welche wir in folgender Weise finden:

56 g CaO entsprechen 40,36 g MgO; die vorhandenen 4,26% CaO entsprechen also 3,07% MgO. Werden hierzu die analytisch gefundenen 2,14% MgO addiert, so ergibt sich als Äquivalent der vorhandenen Basen 5,31% MgO.

Weiter entsprechen

80,0 g SO_3 = 40,36 g MgO; 4% SO_3 demnach 2,018% MgO;
70,9 „ Cl = 40,36 g MgO; 2% Cl „ 1,138 „ „

Das Äquivalent der vorhandenen Säuren, in Magnesia ausgedrückt, beträgt dann die Summe beider: 3,156%. Der Überschuß der Gesamtbasen über die von Säure gebundenen — 5,21 minus 3,156 = 2,054% MgO — tritt als Alkalität der vorgenannten Bestandteile in die Erscheinung und entspricht nach dem Ansatze

40,36 g MgO = 2000 ccm N.-Säure; 2,054% MgO = 101,8 ccm einer Alkalität von 101,8 ccm N.-Säure.

Die nicht durch Schwefelsäure und Chlor abgesättigten alkalischen Erden müssen in der Asche als Karbonate zugegen sein, und zwar beträgt die Menge der in ihnen enthaltenen Kohlensäure $2{,}054 \frac{CO_2}{MgO} = 2{,}054 \cdot \frac{44}{40{,}36} = 2{,}24\%\ CO_2$.

Demnach erhalten wir als Summe der in dieser Asche enthaltenen Sulfate, Chloride und Karbonate des Calciums und Magnesiums, ferner des Eisens, Mangans und der Kieselsäure die Zahl A = 16,19%. Die übrigen 83,81% der Mineralstoffe bestehen aus Kaliumkarbonat und Trikaliumphosphat. Nennen wir die Menge des ersteren (K_2CO_3) x, diejenige des letzteren (K_3PO_4) y, so ergibt sich als erste Gleichung

$$\text{(I)} \qquad x + y = 83{,}81.$$

Um die Zusammensetzung einer Asche von der Gesamtalkalität 540, entsprechend dem Mittelwert der Evers'schen Versuche, zu berechnen, leiten wir die zweite Gleichung aus der Alkalität der Einzelbestandteile in folgender Weise ab: Die Alkalität der Summe aller Aschenbestandteile 540 vermindert um die Alkalität der Zahl A = 101,8 ergibt für die Alkalität des Kaliumkarbonates und -Phosphates 438,2.

Nun verbrauchen nach den Gleichungen

$$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2O + CO_2\text{; und } K_3PO_4 + HCl = K_2HPO_4 + KCl$$

$$138{,}30\text{ g } K_2CO_3 = 2\text{ l N.-Säure; x g } K_2CO_3 \text{ also } x \cdot \frac{2000}{138{,}3}\text{ ccm}$$

$$212{,}45\text{ g } K_3PO_4 = 1\text{ l N.-Säure; y g } K_3PO_4 \text{ also } y \cdot \frac{1000}{212{,}45}\text{ ccm.}$$

Die zweite Gleichung lautet demnach:

$$\text{(II)} \qquad x \cdot \frac{2000}{138{,}3} + y \cdot \frac{1000}{212{,}45} = 438{,}2$$

Aus beiden Gleichungen berechnet sich:

$x = 4{,}45; \quad y = 79{,}36$

d. h. die Asche enthält 4,45 % K_2CO_3
und 79,36 % K_3PO_4
oder 55,87 % K_2O; 26,52 % P_2O_5; 1,42 % CO_2.

Unter Hinzurechnung des Wertes A hat also eine Asche mit der Alkalität 540 folgende Zusammensetzung:

Kaliumoxyd (K_2O)	55,87 %	Schwefelsäure (SO_3)	4,00 %
Calciumoxyd (CaO)	4,26 „	Phosphorsäure (P_2O_5)	26,52 „
Magnesiumoxyd (MgO)	2,14 „	Chlor (Cl)	2,00 „
Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Kieselsäure (Fe_2O_3, Mn_3O_4, SiO_2) .	2,00 „	Kohlensäure	3,66 „

Bieten schon diese Werte einen merkwürdigen Anblick dar, so werden die Ergebnisse noch seltsamer, wenn man die gleiche Rechnung für die niedrigste von Evers mitgeteilte Alkalität 490 ausführt.

Dann ergibt sich aus den Gleichungen

$$x + y = 83{,}81$$

$$x \cdot \frac{2000}{138{,}3} + y \cdot \frac{1000}{212{,}45} = 490 - 101{,}8$$

$$x = -0{,}68\,\%\ K_2CO_3; \quad y = 84{,}49\,\%\ K_3PO_4.$$

Der negative Wert für x bedeutet, daß bereits unter Zurechnung der für K_3PO_4 allein gefundenen Zahl sich eine Alkalität von mehr als 490 ergibt. Es muß also das im Kaliumkarbonat enthaltene Kaliumoxyd von dem Kali des Phosphates und die entsprechende Menge Kohlensäure von der an die alkalischen Erden gebundenen Kohlensäure in Abzug gebracht werden, damit die frei werdende Phosphorsäure mit dem überschüssigen Calcium- oder Magnesiumoxyd zusammentreten kann.

Nun enthalten die 84,49 % K_3PO_4 . . . 56,25 % K_2O und 28,24 % P_2O_5
die 0,68 % K_2CO_3 . . . 0,46 % K_2O und 0,26 % CO_2,
es verbleiben also nach der Subtraktion: 55,79 % K_2O und $2{,}24 - 0{,}26 = 1{,}98$ % CO_2 und wir erhalten für die Asche von der Alkalität 490 nachstehende Zusammensetzung:

Kaliumoxyd (K_2O)	55,79 %	Schwefelsäure (SO_3)	4,00 %
Calciumoxyd (CaO)	4,26 „	Phosphorsäure (P_2O_5)	28,24 „
Magnesiumoxyd (MgO)	2,14 „	Chlor (Cl)	2,00 „
Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Kieselsäure (Fe_2O_3, Mn_3O_4, SiO_2) .	2,00 „	Kohlensäure (CO_2)	1,98 „

Wenn man endlich unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen nicht die für andere Fruchtsäfte gefundenen Minimalwerte an Kalk und Magnesia, sondern den mittleren Kalk- und Magnesiagehalt des Himbeersaftes mit 8,56 bezw. 5,47 einsetzt und dann die Rechnung für die Alkalitäten 540 und 490 ausführt, so erhält man

im ersten Falle: $x = -21{,}16$; $y = 90{,}33$
im zweiten Falle: $x = -26{,}67$; $y = 95{,}84$

und als Zusammensetzung der Mineralstoffe:

	Alkalität 540	Alkalität 490		Alkalität 540	Alkalität 490
	%	%		%	%
Kaliumoxyd (K_2O)	45,71	45,63	Schwefelsäure (SO_3)	4,00	4,00
Calciumoxyd (CaO)	8,56	8,56	Phosphorsäure (P_2O_5)	30,19	32,08
Magnesiumoxyd (MgO) . . .	5,47	5,47	Chlor (Cl)	2,00	2,00
Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Kieselsäure (Fe_2O_3, Mn_3O_4, SiO_2)	2,00	2,00	Kohlensäure (CO_2)	2,52	0,76

Man sieht also, daß für das Zustandekommen einer niedrigen Alkalität der Phosphorsäuregehalt der Asche von bestimmendem Einfluß ist und daher vor allem berücksichtigt werden muß. Gerade über diesen Bestandteil besitzen wir aber die meisten Erfahrungen, und ich selbst habe den Phosphorsäuregehalt von mehr als 50 Fruchtsäften ermittelt. Aus diesem reichhaltigen Analysenmateiial[1]) geht aber unzweifelhaft hervor, daß der Phosphorsäuregehalt im allgemeinen zwischen 4,6 und 8,5 % liegt und nur in vereinzelten Fällen (bei Walderdbeeren) auf 10—13 % ansteigt, sodaß Werte von 25—32 % als völlig ausgeschlossen bezeichnet werden können. Da es außerdem Fruchtsaftaschen fast ohne eine Spur von Kohlensäure selbstverständlich nicht gibt, so ist hierdurch mit absoluter Sicherheit bewiesen, daß ein Alkalitätswert von 4,9—5,4 ccm N.-Säure eine analytische Unmöglichkeit ist, und daß die von Herrn Dr. Evers angegebenen Zahlen falsch bestimmt worden sind. Es kann daher wohl erwartet werden, daß diese unrichtigen Befunde in Zukunft nicht weiter zur Grundlage von Gutachten benutzt werden.

Dresden, im Juli 1905.

[1]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 1105 und 1904, 8, 544 und 547.

Beiträge zur Kenntnis des Sesamöles.

Von

H. Sprinkmeyer und **H. Wagner.**

Mitteilung aus dem Staatlichen Chemischen Untersuchungsamt für die Auslandsfleischbeschau zu Goch.

Das aus dem Samen des Sesamstrauches gewonnene Öl hatte vor Inkrafttreten des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897, nur eine untergeordnetere Stellung in der Reihe der im Großbetrieb hergestellten Speiseöle inne. Seitdem ist der Verbrauch vor allem in der Margarine-Industrie derart gestiegen, daß man heute außer der indischen auch die levantinische und die afrikanische Sesamsaat, die früher zur Herstellung von Speiseöl nicht verwendet wurden, zur Gewinnung heranzieht. Da die Literatur bisher nur wenige Angaben über Sesamöle verschiedener Herkunft aufweist, — die einzige Arbeit, die wir über diesen Gegenstand gefunden haben, ist eine Abhandlung von F. Utz[1]) — so entschlossen wir uns, die wichtigsten chemischen und physikalischen Konstanten der aus den im Handel vorkommenden drei Sesamsaaten, der indischen, der levantinischen und der afrikanischen Saat, gewonnenen Öle festzustellen und die über diesen Gegenstand vorhandenen Literaturangaben einer Nachprüfung zu unterziehen.

Um einerseits einem Irrtum in der Herkunft des Öles möglichst vorzubeugen, und andererseits Öle verschiedener Herstellungsweise zu besitzen, verschafften wir uns die Samen des indischen, des levantinischen und des afrikanischen Sesamstrauches.

[1]) Pharm. Ztg. 1900, 45, 490.

Dem Verein Deutscher Ölfabriken in Mannheim, der uns in bereitwilligster Weise das Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle noch besonderer Dank ausgesprochen. Die Samen wurden zunächst auf einer kleinen Kornmühle grob geschroten und das so erhaltene Schrot wurde mittels einer Differentialhebelpresse bei bis zu 16000 kg Druck kalt ausgepreßt. Wurde beim stärksten Druck kein Öl mehr gewonnen, so wurde der Preßkuchen wiederum gemahlen und nun zum zweiten Male unter die Presse gebracht, deren Temperatur auf 60—70° gehalten wurde. Darauf wurden die Preßrückstände nochmals zerkleinert und teils mit Äther, teils mit Petroläther extrahiert; auch von den auf diese Weise gewonnenen Ölen wurden einige Konstanten bestimmt. Endlich haben wir noch einige Werte von den direkt aus den Samen durch Extraktion mit Äther und mit Petroläther gewonnenen Ölen festgelegt.

Sowohl in der Farbe der drei Arten Sesamsamen, als auch in der Farbe der aus diesen Samen gewonnenen Öle treten Verschiedenheiten auf. Der indische Sesamsamen ist dunkler gefärbt als der afrikanische und der levantinische Samen, welche beiden letzteren nur wenig Farbenunterschiede zeigen. Über die Farbe der Öle schreibt Utz: „Das afrikanische Sesamöl stand betreffs seines Farbentones zwischen dem indischen und levantischen Öle, und zwar war letzteres das hellste, während das indische am dunkelsten gefärbt war.“ Was die Färbungen der kaltgepreßten Öle anbetrifft, so können wir die Angaben von F. Utz bestätigen. Bei den warm gepreßten Ölen war die Färbung weit dunkler, als bei den kalt gepreßten; es ließ sich ein Farbenunterschied bei diesen kaum mehr erkennen.

Wie F. Utz, so führten auch wir eine Reihe von Nachprüfungen der verschiedensten Reaktionen des Sesamöles aus; und zwar prüften wir zunächst die Empfindlichkeit bezw. Stärke der Färbung bei der Baudouin'schen und der Soltsien'schen Reaktion. In der Literatur sind die Ansichten darüber, welche der beiden Reaktionen die brauchbarste ist, geteilt. Gegen die Baudouin'sche Reaktion erklären sich u. a. Schrott-Fiechtl[1]), E. v. Raumer[2]), Soltsien[3]), die der Methode den Nachteil zuschreiben, daß auch Furfurol und Salzsäure allein schon Rosa- und Violettfärbungen hervorrufen und so zu Mißdeutungen Anlaß geben können. Wird aber zur Herstellung der alkoholischen 1%-igen Furfurollösung frisch destilliertes, farbloses Furfurol verwendet, so haben wir durch Salzsäure und Furfurol allein niemals Rotfärbungen erhalten. Dieselbe Beobachtung haben auch andere Forscher, wie Siegfeld[4]) und Bremer[5]), gemacht. Daß die Baudouin'sche Probe bei alten Sesamölen versagen soll[6]), können wir nicht bestätigen. Wir haben an verschiedenen, etwa 1—1½ Jahre alten Ölen noch mit voller Schärfe das Eintreten der Rotfärbung bei der Baudouin'schen Probe feststellen können.

Zur Bestimmung der Farbenstärke der Baudouin'schen Reaktion vermischten wir genau 5 g Fett (Oleomargarin) mit 4 Tropfen Sesamöl, zu deren stets gleicher Abmessung wir uns eine kleine Pipette herstellten. Das Gewicht der 4 Tropfen Öl betrug durchschnittlich 0,07 g, entsprechend 1,4% des verwendeten Fettes. Das Fett

[1]) Milch-Ztg. 1897, 26, 764.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, 749.

[3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 3, 494 und 1898, 4, 791.

[4]) Chem.-Ztg. 1898, 22, 319 und Milch-Ztg. 1898, 27, 497.

[5]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 789.

[6]) Vergl. Soltsien, Pharm. Ztg. 1898, 43, 706.

wurde mit der vorgeschriebenen Menge von 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,19 und 0,1 ccm einer alkoholischen 1%-igen Furfurollösung 1/2 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Führt man, wie Utz angegeben, die Reaktion mit 5 ccm Öl aus, so läßt sich ein Farbenunterschied bei der intensiven Rotfärbung kaum mehr feststellen. Bei diesen Prüfungen erhielten wir, abweichend von den Angaben von Utz, folgende Ergebnisse: Das indische Öl wies die stärkte Reaktion auf, während das levantinische und das afrikanische Öl hinsichtlich der Stärke der Färbung dem indischen weit nachstanden. Ein wesentlicher Farbenunterschied zwischen dem afrikanischen und levantinischen Öl bestand nicht.

Zur Ausführung der Soltsien'schen Reaktion wurden 5 g Fett, 4 Tropfen Sesamöl, entsprechend 1,4%, und 2 1/2 ccm Zinnchlorürlösung verwendet. Die eintretende Rotfärbung verschwand sehr bald, schon nach wenigen Minuten. Dieses rasche Verschwinden der Reaktion ist jedenfalls ein großer Nachteil der Soltsien'schen Reaktion gegenüber der Baudouin'schen. Auch bei der Verwendung größerer Mengen Sesamöl — wir verwendeten schließlich 1 g Sesamöl auf 5 g Fett — läßt die Reaktion in kurzer Zeit nach; wenigstens schlägt das schöne Rot in ein mißfarbiges Braun und Grau um. Wenn nun Utz sagt: „Auf Grund meiner zahlreich angestellten Versuche muß ich die Soltsien'sche Reaktion auf Sesamöl mit Zinnchlorürlösung als die empfindlichste und sicherste der bekannten Reaktionen auf Sesamöl bezeichnen", so geht er unseres Erachtens darin zu weit; denn was Schärfe der Reaktion angeht, so steht ihr die Baudouin'sche Reaktion mindestens gleich; unseres Erachtens übertrifft sie dieselbe; denn mit denselben Mengen Sesamöl angestellte Versuche — es wurde eine Mischung von 5 g Fett mit 4 Tropfen Sesamöl angewendet, und die Reaktion das eine Mal nach Baudouin, das andere Mal nach Soltsien ausgeführt — ließen die Baudouin'sche Reaktion als die bei weitem bessere erkennen. Auch in der Beständigkeit der Rotfärbung übertrifft die Baudouin'sche Reaktion die Soltsien'sche. Der einzige Vorteil, den die Soltsien'sche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl in Fett hat, ist der, daß etwa zugesetzte Farbstoffe nicht mehr störend einwirken. Aber nicht bei allen Farbstoffen ist dies der Fall; so z. B. färben Kurkuma und Orleans bezw. die Butterfarbe des Handels die Zinnchlorürlösung bräunlich. Genannte Farbstoffe waren uns zufällig zu Händen; dieselbe Erscheinung werden wahrscheinlich auch noch andere zum Butterfärben verwendete Farben zeigen. Unsere Beobachtungen, betreffend die Farbentönung bei der Soltsien'schen Reaktion, weichen ebenfalls von den Angaben von Utz ab. Dieser sagt: „Auch hier gab das afrikanische Öl die stärkste, das indische Öl die schwächste Reaktion, während das levantische in der Mitte zwischen beiden stand. Jedoch war hier der Unterschied in der Intensität der Reaktion zwischen dem afrikanischen, indischen und levantischen Öl noch viel deutlicher, indem namentlich das indische Öl ganz bedeutend hinter dem afrikanischen bezüglich der Stärke der Soltsien'schen Reaktion zurückblieb." Wir haben dagegen gefunden, daß das indische Sesamöl den stärksten, schön roten Farbenton gab, während das levantinische und das afrikanische Öl einen violettroten Ton zeigten, der in der Intensität beider ziemlich gleich war.

Des weiteren haben wir die Tocher'sche Probe[1]), nach der Sesamöl mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Salzsäure behandelt und die abgezogene salzsaure

---

[1]) Pharm. Journ. 1891, **21**, 639; Chem.-Ztg. 1891, **15**, Rep. 33.

Lösung 5 Minuten gekocht wird, nachgeprüft. Bei geringem Sesamölgehalt wurde die Lösung rötlich, bei stärkerem bläulich bis indigoblau, im durchscheinenden Lichte rot.

Alle vorgenannten Reaktionen zum Nachweis des Sesamöles haben den Nachteil, daß ein geringer Sesamölzusatz zu Fett, wie z. B. eine Verfälschung der Butter mit 5 % Margarine nur schlecht mehr nachgewiesen werden kann. Allerdings wird eine Verfälschung der Butter mit Margarine im großen ja kaum mehr ausgeführt, da die Butterfälscher meist andere Fette, wie Schmalz, Oleomargarin und Kokosfett, verwenden. Aber im Kleinhandel treffen wir eine Verfälschung der Butter mit Margarine doch noch an. Wir haben deshalb nach einer Reaktion gesucht, die noch geringe Mengen Margarine in Butter nachzuweisen gestattet. Unsere Methode basiert auf dem Sesamölgehalte der Margarine, schließt sich der Baudouin'schen Reaktion an und ist so scharf, daß ein Zusatz von 1 % Margarine, entsprechend 0,1 % Sesamöl, noch mit Sicherheit erkannt werden kann. Man verfährt, wie folgt:

50—100 g geschmolzenes und filtriertes Butterfett werden in einem Schütteltrichter mit 20—30 ccm Eisessig kräftig durchgeschüttelt. Man verwendet das Fett am besten bei einer Temperatur von etwa 60° C. Die Eisessiglösung setzt sich bald ab und wird in ein Porzellanschälchen abgelassen. Das Ausschütteln wird mit der gleichen Menge Eisessig wiederholt. Man vereinigt die beiden Lösungen und dampft den Eisessig auf dem Wasserbade ab. Durch den Eisessig wird sowohl der die Baudouin'sche Reaktion bedingende Körper, als auch etwa vorhandener Farbstoff dem Fette entzogen. Da der Butter sowohl, wie der Margarine meist Farbstoffe zugesetzt werden, viele zur Verwendung gelangende Farbstoffe aber an sich schon mit Salzsäure rote Färbungen geben, so ging unser Bestreben dahin, den Farbstoff von der reaktionsfähigen Substanz zu trennen. Der Eisessigrückstand wird deshalb mit 5 ccm gesättigter Barythydratlösung versetzt, nach Zusatz von 10 ccm Alkohol verseift und die Seife auf dem Wasserbade getrocknet. Der Trockenrückstand wird in der Porzellanschale fein zerrieben und mit Petroläther mehrmals ausgezogen, wodurch der die Reaktion bedingende Körper in Lösung geht, während der Farbstoff in der Baryumseife zurückbleibt. Die vereinigten und durch ein Baryt-Filter filtrierten Petroläther-Auszüge werden bis auf 1—2 ccm in einer Porzellanschale eingeengt. Das eingeengte farblose Petroläther-Filtrat gibt man in ein enges Probierröhrchen, nachdem man den Schalenrand einige Male mit wenigen Tropfen Petroläther nachgespült hat. Sodann fügt man 1 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und 2 Tropfen einer 1 %-igen alkoholischen Furfurollösung hinzu und schüttelt kräftig durch. Auftretende Rotfärbung zeigt das Vorhandensein von Sesamöl und somit auch von Margarine in Butter an.

Wie schon oben erwähnt, stellten wir sowohl von der indischen, als auch von der levantinischen und afrikanischen Sesamsaat 6 verschieden gewonnene Öle dar, nämlich kalt und warm gepreßte, durch Extraktion mit Äther und mit Petroläther aus den Preßrückständen gewonnene und mit Äther und Petroläther direkt aus dem Samen gewonnene Öle. Von diesen Ölen wurden die wichtigsten chemischen und physikalischen Konstanten festgelegt. Jede Zahl ist das Mittel von mindestens 2 oder 3 gut übereinstimmenden Analysen. Die Polarisation wurde nur bei den kalt gepreßten Ölen bestimmt, da die warm gepreßten Öle zu dunkel gefärbt waren, und zwar bei 15° im 200 mm-Rohr mit dem Schmidt und Haensch'schen Halbschattenapparat. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah bei 15° mittels eines kleinen Pyknometers. Die Refraktion wurde bei 25° C und bei 40° C sowohl bei den Ölen selbst, als

auch bei den aus denselben hergestellten, wasserunlöslichen Fettsäuren bestimmt. Die Ausführung der Jodzahl, der Verseifungszahl, der Hehner'schen Zahl und der Reichert-Meißl'schen Zahl geschah nach den amtlichen Vorschriften. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren wurden mittels eines in Zehntelgrade geteilten Normalthermometers bestimmt, nachdem die mit den Fettsäuren gefüllten Kapillarröhrchen über Nacht in einem kühlen Raume gelegen hatten. Die aufgeführten Schmelzpunktswerte zeigen den Beginn sowie das Ende des Schmelzens (des Klarschmelzens) an. In der nachfolgenden Tabelle geben wir eine Übersicht über die von uns gefundenen wichtigsten Konstanten der sowohl aus kalter als auch aus warmer Pressung gewonnenen drei Arten Sesamöl.

Durch Pressung gewonnene Öle.

A. Öle.

Konstanten	Indisches Sesamöl		Levantinisches Sesamöl		Afrikanisches Sesamöl	
	Kalte Pressung	Warme Pressung	Kalte Pressung	Warme Pressung	Kalte Pressung	Warme Pressung
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,9225	0,9243	0,9225	0,9244	0,9238	0,9244
Polarisation	+1,03°	—	+1,11°	—	+1,42°	—
Brechungszahl bei 25°	68,2	68,2	68,0	68,0	69,2	69,2
Brechungszahl „ 40°	60,0	60,0	59,6	59,6	60,6	60,6
Jodzahl	108,31	108,11	108,84	108,21	114,11	113,94
Verseifungszahl	188,80	190,18	189,00	189,00	189,56	188,30
Hehner'sche Zahl	95,25	95,23	95,62	95,01	95,86	95,20
Reichert-Meißl'sche Zahl	0,40	0,40	0,17	0,20	0,28	0,30

B. Fettsäuren.

Konstanten	Indisches Sesamöl Kalte Pressung	Indisches Sesamöl Warme Pressung	Levantinisches Sesamöl Kalte Pressung	Levantinisches Sesamöl Warme Pressung	Afrikanisches Sesamöl Kalte Pressung	Afrikanisches Sesamöl Warme Pressung
Schmelzpunkt	27,8—28,2	27,6—27,8	26,5—29,0	25,2—29,5	25,3—26,5	24,5—26,4
Erstarrungspunkt	20,2	23,8	22,6	23,8	20,4	22,8
Brechungszahl bei 25°	54,5	55,0	54,0	54,3	55,4	56,0
Brechungszahl „ 40°	46,2	46,8	45,5	46,1	47,2	47,7
Jodzahl	115,83	113,79	113,63	113,51	120,64	118,94
Verseifungszahl	199,58	197,04	198,91	197,90	199,19	197,54
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	127,20	127,14	126,31	126,28	132,69	132,59

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung zu entnehmen ist, weisen die Konstanten der kalt und warm gepreßten Öle aus derselben Saat keine wesentlichen Unterschiede auf; auch zeigen die Konstanten des levantinischen Sesamöles denen des indischen Öles gegenüber keine oder nur ganz geringe Abweichungen. Dagegen nimmt das afrikanische Sesamöl dem indischen und dem levantinischen Sesamöl gegenüber in bezug auf das Drehungsvermögen, die Brechungszahl, Jodzahl des Öles, Jodzahl der wasserunlöslichen und Jodzahl der flüssigen Fettsäuren eine gesonderte Stellung ein, indem genannte Konstanten bei afrikanischem Öl durchweg höher liegen als bei den beiden anderen Ölen. Einen derartigen Unterschied hat Utz nicht festgestellt. Seine Werte weichen vielfach von den von uns gefundenen wesentlich ab. Nachfolgend geben wir daher eine Übersicht über die von Utz erhaltenen Resultate wieder:

Konstanten	Indisches Sesamöl	Levantinisches Sesamöl	Afrikanisches Sesamöl
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,9218	0,922	0,9232
Polarisation	+1,4°	+0,8°	+1,6°
Jodzahl	104,8	107,7	106,3
Schmelzpunkt der Fettsäuren	24,2—24,8	24,6—24,7	24,6—24,8
Refraktion des Öles bei 25°	66,2	67,0	67,5
Refraktion des Öles bei 40°	58,2	59,1	59,5
Refraktion der Fettsäuren bei 25°	53,5	54,0	53,2
Refraktion der Fettsäuren bei 40°	47,2	45,1	45,0

Die Preßrückstände von der warmen Pressung wurden nochmals fein zerkleinert und teils mit Äther, teils mit Petroläther extrahiert. Von den auf diese Weise gewonnenen Ölen wurden auch noch einige wichtige Konstanten bestimmt, die wir nachfolgend aufführen:

Aus den Preßrückständen gewonnene Öle.

A. Öle.

Konstanten	Indisches Öl		Levantinisches Öl		Afrikanisches Öl	
	mit Äther	mit Petroläther	mit Äther	mit Petroläther	mit Äther	mit Petroläther
Brechungszahl bei 25°	70,1	67,7	68,5	66,2	69,2	67,5
Brechungszahl bei 40°	62,0	59,5	60,0	57,9	61,0	59,1
Jodzahl	110,95	109,15	111,92	112,19	116,11	116,71
Verseifungszahl	190,30	190,40	189,30	189,28	190,71	189,53
Hehner'sche Zahl	94,71	94,65	94,12	94,63	94,63	94,63

B. Fettsäuren.

Konstanten	Indisches Öl mit Äther	Indisches Öl mit Petroläther	Levantinisches Öl mit Äther	Levantinisches Öl mit Petroläther	Afrikanisches Öl mit Äther	Afrikanisches Öl mit Petroläther
Schmelzpunkt	26,2—27,5 (wurde nicht ganz klar)	24,5—26,5	25,8—27,0 (wurde nicht ganz klar)	24,5—28,3	26,5—28,0 (wurde nicht ganz klar)	24,0—26,3
Erstarrungspunkt	25,0	24,3	24,0	22,1	24,0	22,8
Brechungszahl bei 25°	56,8	56,2	58,4	56,3	57,1	56,5
Brechungszahl bei 40°	48,4	48,1	49,4	48,0	48,5	48,0
Jodzahl	115,75	116,65	115,44	117,25	121,78	122,64
Verseifungszahl	197,18	198,80	199,64	198,91	198,41	198,80

Die Konstanten der durch Äther-Extraktion aus den Preßrückständen gewonnenen Öle weichen von denen der durch Petroläther-Extraktion gewonnenen Öle derselben Saat nur wenig ab. Dagegen nimmt auch hier wieder das afrikanische Sesamöl dem levantinischen und indischen Öle gegenüber in bezug auf die Jodzahl des Öles und die der wasserunlöslichen Fettsäuren eine Sonderstellung ein.

Von Interesse schien es uns des weiteren auch zu sein, den prozentualen Ölgehalt der drei Sesamsamen festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden je 10 g fein gemahlener Samen mittels Äther und Petroläther extrahiert. Folgende Ergebnisse wurden hierbei erhalten:

Öle, gewonnen durch	Indische Saat	Levantinische Saat	Afrikanische Saat
Äther-Auszug	49,76 % Öl	50,14 % Öl	54,14 % Öl
Petroläther-Auszug	47,57 „ „	47,57 „ „	52,54 „ „

Wie ersichtlich, weist die afrikanische Sesamsaat einen höheren Gehalt an Öl auf, als die indische und die levantinische Sesamsaat.

Endlich wurden noch von den auf diese Weise gewonnenen Ölen einige wenige Konstanten bestimmt, die wir in der nochfolgenden Tabelle wiedergeben:

Durch direkte Extraktion der Samen gewonnene Öle.

Konstanten	Indisches Öl		Levantinisches Öl		Afrikanisches Öl	
	mit Äther	mit Petroläther	mit Äther	mit Petroläther	mit Äther	mit Petroläther
Brechungszahl bei 25° . . .	69,2	67,0	68,0	68,0	69,0	68,5
Brechungszahl „ 40° . . .	60,5	58,5	60,0	59,5	60,6	60,0
Jodzahl	110,33	110,16	109,40	109,92	115,21	115,74
Verseifungszahl	189,90	188,90	189,42	188,80	189,00	188,78

Berichtigung.

In der in Heft 4 des laufenden Bandes erschienenen Arbeit von W. Arnold: „Beiträge zur Analyse der Speisefette" soll die Formel auf S. 203 lauten:

$$\begin{array}{l} R - COO - HCH \\ R - COO - HC \quad = 3\,R - COOH + C_3H_8. \\ R - COO - HCH \end{array}$$

Referate.

Forense Chemie.

A. J. Kunkel: Beiträge zur Frage des sogenannten normalen Arseniks. (Zeitschr. physiol. Chem. 1905, **44**, 511—529.) — Das sogenannte normale Arsen, wenn solches überhaupt existiert, berührt die Ergebnisse der forensen Chemie nicht, weil die sogenannten normalen Mengen des Arsens viel zu gering sind gegenüber denjenigen Arsenmengen, die beim Nachweis einer Vergiftung in Betracht kommen. — Verf. hat verschiedene Materialien, wie Gesteine, Kesselsteine, Ochsenzähne u. s. w. auf Arsen untersucht, zu dessen Abscheidung die Destillation mit Salzsäure benutzt wurde. Arsentrioxyd geht aus salzsaurer Lösung bei Temperaturen bis gegen 100° nur sehr langsam und unvollständig über, aus siedenden Lösungen mit höherem Siedepunkt dagegen rasch und vollständig, sodaß z. B. eine kleine Menge schon

nach 12—15 Minuten als Trichlorid vollkommen verflüchtigt ist. Etwa vorhandenes Arsenpentoxyd ist vorher mit Ferrochlorid zu reduzieren; zur Destillation dient Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, die bei 108° siedet und die Verf. arsenfrei im Handel erhielt. Als Apparat dient ein Rundkolben von 500—1000 ccm, dessen Hals einen dreifach durchbohrten Kork trägt. In der ersten Öffnung sitzt das mit dem Kühler verbundene Ableitungsrohr, in der zweiten ein Hahntrichter zum Nachfüllen und in der dritten bei Verwendung von Salzsäure ein Thermometer, bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure als Lösungsmittel dagegen eine bis zum Boden reichende Röhre zur Einleitung von Kohlensäure zwecks Vermeidung von Siedeverzug. Zur Untersuchung von Kesselstein werden z. B. 100—300 g des gepulverten Materiales zunächst mit Salzsäure in Lösung gebracht, wobei bis 40° kein Arsenverlust zu befürchten ist. Darauf wird über freier Bunsen-Flamme kräftig erhitzt und die Flüssigkeit im lebhaften Sieden erhalten; das Arsen ist dann in 15 Minuten bei 108° quantitativ übergetrieben. — Zur Erkennung des Arsens dient ein elektrolytischer Apparat, der aus einer Tonzelle mit aufgekitteter Fassung für Gasableitungsröhre, Elektrode und Hahntrichter als Kathodenraum und einem Glasgefäß als Anodenraum besteht. Die Anode besteht aus Platin, die Kathode aus Silber. Zur Zersetzung des Elektrolyten wird Akkumulatorenstrom von 4 V. und 2—2,5 A. benutzt. Das Kathodengas wird über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und Ätzkali geleitet und in der Glühröhre nach Marsh durch einen Teclu-Brenner mittlerer Weite in bekannter Weise zersetzt. — Es wurde so in Kissinger Gradierstein, Kalkspat aus Würzburger Muschelkalk, Sandstein, Mainlöß, verschiedenen Kesselsteinen u. s. w. Arsen nachgewiesen. Dagegen konnte in keinem Organ eines normalen Tieres Arsen gefunden werden, z. B. fand sich in 250 g Ochsenzähnen und in den Schilddrüsen von Schlachttieren keine Spur Arsen. — Verf. will diese Ergebnisse allerdings nicht als Widerlegung der Angaben von Gautier, Bertrand u. a. angesehen wissen, da sich möglicherweise organische Arsenverbindungen der Verflüchtigung mit Salzsäure entziehen können. — Bei dem biologischen Arsennachweis nach Gosio mit Hilfe von Penicillium brevicaule benutzt Verf. als Nährboden Reismehl, mit Wasser angebrüht. Trotzdem vermag er das biologische Verfahren nicht zu empfehlen, wegen der Unsicherheit von Geruchsempfindungen im allgemeinen. *C. Mai.*

H. Cantoni und **J. Chautems:** Über ein Verfahren zur Abscheidung des Arsens. (Annal. Chim. analyt. 1905, **10**, 213—214.) — Eine mit Methylalkohol versetzte Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure wird in einen Destillierkolben von 250 ccm gebracht, der mit einem Kühler verbunden ist; letzterer taucht in Natronlauge, die sich in einem tubulierten Erlenmeyer-Kolben befindet, der mit der Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung steht. Der Stopfen im Halse des Destillationskolbens trägt in einer zweiten Bohrung eine wenige Millimeter über der Flüssigkeit endigende Glasröhre, die beim Sinken des Flüssigkeitsniveaus durch Nachschieben gesenkt werden kann. Beim Durchsaugen eines Luftstromes soll das Arsen dann schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in die Vorlage übergehen, wahrscheinlich in Form eines Esters der methylarsenigen Säure. Antimon geht unter den gleichen Bedingungen nicht über. *C. Mai.*

Juan Fages Virgili: Über die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat. (Zeitschr. analyt. Chem. 1905, **44**, 492—516.) — Zu der schwach ammoniakalischen Arsensäurelösung gibt man tropfenweise unter Umrühren Magnesiamischung und soviel Ammoniak (0,96), daß es mindestens den fünften Teil des Gesamtvolumens ausmacht. Nach 24-stündigem Stehen in geschlossenem Gefäß gießt man auf ein Filter ab, wäscht Fällungsgefäß und den noch darin befindlichen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 Tl. Ammoniak [0,96] und 3 Tle. Wasser), gießt wieder ab und wiederholt dies so oft als nötig. Dann läßt man aus

einer Pipette heiße Salpetersäure (1 Tl. Salpetersäure [1,2] und 1 Tl. Wasser) auf den Niederschlag und die Wandungen des Filters tropfen, bis der Niederschlag verschwindet, wobei das Filtrat im ursprünglichen Fällungsgefäß aufgefangen wird. Man wäscht das Filter einmal mit heißem Wasser nach, verdampft Filtrat und Waschwasser über offener Flamme in einer Schale bis auf einen geringen Rest, der dann weiter im Tiegel verdampft wird. Der trockene Tiegelinhalt wird dann 20 Minuten bedeckt mit kleiner Flamme erwärmt und dann 10 Minuten auf helle Rotglut erhitzt. *C. Mai.*

A. Sorge: Zur Frage des mikrochemischen Nachweises der Phosphorvergiftung. (Vierteljschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1905, **29**, 319 bis 330.) — Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den mikrochemischen Nachweis elementaren Phosphors in Eingeweiden wurden nachgeprüft, z. B: die Mitteilungen von Binda, Lilienfeld und Monti, Stoenesco u. a. Die Versuche, mit Silbernitrat, Ammoniummolybdänat u. s. w. mikrochemische Reaktionen in Organteilen von mit Phosphor vergifteten Tieren zu erhalten, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. *C. Mai.*

Henrik Enell: Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl. (Pharm. Ztg. 1905, **50**, 601—603.) — Etwa 1 g Phosphoröl wird in einer Glasstöpselflasche in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 20 ccm Äther unter Zusatz von 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung gelöst, die Mischung nach Zugabe von 12 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung 3—5 Minuten lang geschüttelt und darauf unter jedesmaligem kräftigem Umschütteln der Jodüberschuß mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung genau entfernt. Nach Entfärbung mit Thiosulfat wird die Mischung unmittelbar mit $^1/_{10}$ N.-Lauge titriert, bis die Rotfärbung nach Umschütteln nach Zusatz von 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Lauge nicht weiter zunimmt. Vom ersten Eintreten der Rosafärbung bis zur Vollendung der Reaktion sind gewöhnlich etwa 0,3 ccm erforderlich. Nunmehr wird abermals etwa 1 g Phosphoröl in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 20 ccm Äther gelöst und nach Zusatz von 30 ccm Wasser und 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung wie vorher mit $^1/_{10}$ N.-Lauge titriert. Der Unterschied der Acidität vor und nach der Jodbehandlung gibt den Gehalt des Öles an freiem Phosphor an. 0,01 g Phosphor entsprechen 9,6 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und 16,12 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge. *C. Mai.*

C. Reichard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen, Nikotin und Koniin II. (Pharm. Centralhalle 1905, **46**, 309—313.) — Bringt man Koniin oder Nikotin zu feingepulvertem, trockenem Kupferoxychlorid (dargestellt durch Reduktion von Kupferchlorid mit Schwefeldioxyd zu Chlorür und Erwärmen mit Wasser, bis die Masse hellgrün erscheint), so entsteht zunächst keine Reaktion; bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure entsteht bei Nikotin sofort eine violettblaue Farbe, während sich bei Koniin eine hellgrüne durchsichtige Lösung bildet. Die nikotinhaltige Masse behält beim freiwilligen Eintrocknen ihre Farbe unbegrenzt, während der koniinhaltige Tropfen farblos wird. — Der Verdunstungsrückstand eines Tropfens Merkuronitratlösung wird durch Koniin sofort tiefschwarz, durch Nikotin ganz allmählich grauschwarz. — Bringt man zum Verdunstungsrückstand eines Tropfens Kobaltnitratlösung mit dem Haarröhrchen eine Spur Koniin, so entsteht sogleich eine zarte Violettfärbung; mit Nikotin eine violettblaue Färbung. Das Koniin besitzt die Neigung in kurzer Zeit einzutrocknen unter Hinterlassung eines Firnisses; Nikotin hält sich dagegen stunden- bis tagelang flüssig. — Eine kleine Messerspitze gepulvertes α-Nitroso-β-Naphtol wird in wenigen Tropfen heißen Wassers gelöst und die Lösung auf einem Tiegeldeckel oder dergl. verdunstet; bringt man eine Spur Koniin zu dem Rückstande, so entsteht eine prachtvolle, dunkelgrüne Färbung und das Koniin breitet sich so aus, daß die Mitte des Tropfens hellgrün wird, während der Rand eine dunkelgrüne Kruste bildet. Der Tropfen ist in einigen Sekunden trocken und das Koniin bildet

einen glänzenden Überzug. Mit Nikotin entsteht eine gelbbraune Färbung und die Masse bleibt stundenlang flüssig. Während sich das Nikotinreaktionsprodukt schon in kaltem Wasser leicht auflöst, wird die grüne Koniinmasse auch von heißem Wasser nur schwer angegriffen. — Gibt man zu Wismutsubnitrat Nikotin und dann Salzsäure, so entsteht eine tiefe Gelbfärbung, die lange beständig ist; mit Koniin bleibt die Masse farblos. — Beim Zusammenbringen eines Tropfens 40 %-iger Formaldehydlösung mit Nikotin entsteht eine gelbliche Färbung, die bei Zugabe von Schwefelsäure in die Farbe verdünnter, wässeriger Kobaltnitratlösung umschlägt. Koniin gibt die Reaktion nicht. — Mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure gibt Nikotin eine gelbliche Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet; Koniin nicht. *C. Mai.*

C. Reichhard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Spartein. (Pharm. Centralhalle 1905, **46**, 385—388.) — Natriumpikrat färbt sich mit Nikotin rotgelb; Koniin und Spartein bleiben gelb. Bei Zusatz von Schwefelsäure geht die rotgelbe Nikotinfärbung in Gelb über. Wird zu diesen Gemischen etwas Ammoniumpersulfat und dann je ein Tropfen konzentrierter Rhodankaliumlösung gefügt, so färbt sich nur das Spartein prächtig orangerot. — Man bringt auf eine Porzellanplatte einige Tropfen konzentrierter Eisenchloridlösung, betupft sie mit starker Rhodankaliumlösung, läßt den rotschwarz erscheinenden Fleck freiwillig verdunsten und gibt etwas Nikotin, Koniin und Spartein oder ihre Sulfate mit etwas Wasser darauf. Mit Spartein wird der Fleck schön blauviolett bis rotviolett; mit Nikotin und Koniin grün. — Wird der Eisenchloridfleck statt mit Rhodankalium mit Ferrocyankaliumlösung eingedunstet, so entsteht mit Koniin sogleich eine gelbgrüne Färbung, mit Nikotin bleibt der Fleck anfänglich blau, wird aber allmählich heller und schmutzig hellgrün, während mit Spartein(sulfat) das Blau eine weißlich-violette Farbe annimmt und bald ganz verschwindet; nach dem Eintrocknen stellt die ganze Reaktionsstelle eine matt bläulichweiß schimmernde, firnisartig glänzende Fläche dar. Fügt man zu den eingetrockneten Flecken je einen Tropfen Rhodankaliumlösung, so bleiben Koniin und Nikotin unverändert, der Sparteinfleck aber zeigt zunächst eine hellblaue Farbe, deren Tiefe beim Eintrocknen bedeutend zunimmt und die beim Stehen einen bronzenen Ton annimmt. — Koniin und Nikotin III. — Ammoniummolybdänat und Schwefelsäure geben mit Nikotin eine gelbgrüne Farbe, Koniin und Spartein nicht. Auf Zusatz von Ammoniumpersulfat erhält man eine prachtvoll purpurviolette Lösung, die allmählich in Gelb übergeht. — Ammoniummolybdänat mit Schwefelsäure gibt mit Koniin und Spartein eine schwach bläuliche Färbung, die mit Ammoniumpersulfat in intensives Gelb umschlägt. Rhodankaliumlösung färbt die drei gelben Reaktionsflüssigkeiten tief rotbraun; Formaldehyd hebt diese Färbung auf. — Eine Messerspitze zerriebenes Äthylschwefelsaures Kali mit 1 Tropfen Schwefelsäure färbt sich mit Nikotin zuerst gelblich, dann rötlich. Koniin und Spartiin geben damit keine Reaktion. *C. Mai.*

C. Reichard: Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Aconitin (pur. amorph.). (Pharm. Centralh. 1905, **46**, 479—486.) — Bringt man eine geringe Menge amorphen Akonitins mit einem Stückchen glasiger Phosphorsäure und einem Tropfen Wasser zusammen, so tritt in der Kälte keine Reaktion ein; beim vorsichtigen Erwärmen entsteht vom Rande her Violettfärbung, die beim weiteren Erwärmen in eine Mischfarbe übergeht. — Einige Körnchen amorphes Akonitin zu einem Tropfen salzsaurer Antimontrichloridlösung gebracht, färben sich sofort dunkel und schließlich schwarz. — Wird ein Kryställchen Natriumorthoarsenat mit einer Spur amorphem Akonitin und einem Tropfen Schwefelsäure gelinde erwärmt und zu der gelblichen, halbflüssigen Masse ein Körnchen Ferrocyankalium gebracht, so färbt sich letzteres nach 10—15 Minuten zart hellblau und nach längerem Stehen tief dunkelblau. — Beim Verreiben von gepulvertem Ammoniummolybdat mit amorphem Akonitin und Schwefelsäure entsteht eine dunkelblaue Mischung, deren Farbe beim Stehen an der

Luft beständig ist. Setzt man einige Körnchen Ammoniumpersulfat zu, so geht die blaue Farbe beim gelinden Erwärmen in Gelb über. — Bringt man einen Krystall von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure und einer Spur amorphem Akonitin zusammen, so entsteht eine allmählich immer dunkler werdende, sehr beständige Grünfärbung. — Rührt man etwas amorphes Akonitin mit einem Tropfen Wasser an, verdunstet zur Trockne und erwärmt vorsichtig mit einem Tropfen Salpetersäure bis Dämpfe aufsteigen, so entsteht ein fast farbloser Firnis. — Bringt man zu fein zerriebenem Ammoniumpersulfat amorphes Akonitin und Schwefelsäure, so entstehen an den Berührungsstellen sofort braunschwarze Massen, die beim Stehen und besonders beim Erwärmen völlig farblos werden, während sich gleichzeitig Ozongeruch entwickelt. — Wird amorphes Akonitin mit Schwefelsäure und Kaliumjodat gemischt, so entsteht eine schnell verschwindende Dunkelfärbung, wodurch es sich vom Morphin unterscheidet. — Versetzt man Eisenchloridlösung mit einer kleinen Menge amorphem Akonitin, so verschwindet dies; wird die Masse verdunstet und der Rückstand mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, so entsteht, besonders beim Erwärmen, eine braune Färbung. *C. Mai.*

Ern. Gérard, Deléarde und **Ricquet:** Über den toxikologischen Nachweis des Morphins. (Journ. Pharm. Chim. 1905, [6] **21**, 49—54.) — Die zu Brei zerriebenen Organe u. s. w. werden mit dem gleichen Gewichte Wasser vermischt und das Gemenge nach Zusatz von 10 % seines Gesamtgewichtes Salzsäure 10 Stunden im Wasserbad digeriert. Harn wird ebenfalls mit 10 % Salzsäure versetzt. Das Gemenge wird darauf mit Ammoniak übersättigt und 2—3-mal mit Amylalkohol, der mit Ammoniak gesättigt ist, ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungsrückstände werden im Wasserbad eingedampft und der mit Sand gemischte Rückstand mit ammoniakalischem Amylalkohol erschöpft. Die vereinigten amylalkoholischen Ausschüttelungen und Auszüge werden mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt; die ammoniakalisch gemachte salzsaure Ausschüttelung wird mehrmals mit ammoniakgesättigtem Amylalkohol ausgeschüttelt, dieser abdestilliert und der Rückstand mit Marquis'schem Reagens (Mischung von 30 ccm Schwefelsäure und 20 Tropfen Formol) auf Morphin geprüft. Es genügt, etwas vom Abdampfrückstand der amylalkoholischen Flüssigkeit auf der Innenseite eines Porzellantiegels auszubreiten und 2—3 Tropfen des Reagenses so zuzugeben, daß die ganze Oberfläche des Tiegels bedeckt ist. Man erhält dann bei Gegenwart von Morphin eine tief rotviolette und mit Oxymorphin eine schöne grüne Färbung. Bei Mischungen beider sieht man violette und grüne Streifen. *C. Mai.*

Eugenio Pinerua Alvarez: Ein neues Reagens auf Akonitin. (Chem. News 1905, **91**, 179—180.) — 0,5—0,2 mg Akonitin werden in einem kleinen Porzellantiegel mit 5—10 Tropfen Brom im Salzwasserbade erhitzt, mit 1—2 ccm rauchender Salpetersäure zur Trockene gebracht und nochmals mit etwas Brom erhitzt, bis ein gelber Rückstand bleibt. Dieser wird dann mit 0,5—1 ccm gesättigter alkoholischer Kalilauge eingedampft, wobei je nach der Menge des Akonitins ein mehr oder weniger tief rot oder braun gefärbter Rückstand bleibt, der sich nach dem Abkühlen und Übergießen des Tiegelinhaltes mit 5—6 Tropfen 10 %-iger Kupfersulfatlösung tief grün färbt. *C. Mai.*

Palleske: Eine neue Methode des Blutnachweises? (Vierteljschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1905, **29**, 331—338.) — Blut reagiert bekanntlich mit Wasserstoffsuperoxyd unter Schaumbildung; Verf., [dem es unbekannt zu sein scheint, daß diese Tatsache schon längst zum Blutnachweis benutzt wird — Ref.] hat die Reaktion nachgeprüft und kommt dabei zu dem Schlusse, daß Wasserstoffsuperoxyd für die Untersuchung auf Blut für gerichtlich-medizinische Zwecke der Guajakprobe gleichwertig ist, aber gleich dieser den Nachteil hat, daß der positive Ausfall der Probe nur das Vorhandensein von Blut zuläßt, während der negative Ausfall das Fehlen von Blut zur Gewißheit macht. *C. Mai.*

Wederhake: Zur Untersuchung menschlicher Samenflecken für gerichtliche Zwecke. (Deutsch. med. Wochenschr. 1905, **31**, 997.) — Verf. hält die Florence'sche Reaktion nicht für einwandfrei und glaubt, daß der direkte mikroskopische Nachweis der Spermatozoen am sichersten zum Ziele führt. Der verdächtige Flecken wird mit Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung abgelöst, die Flüssigkeit zentrifugiert oder im Spitzglas sedimendiert, bis auf 1 ccm vom Sediment abgegossen, letzteres zuerst mit 1 Tropfen Jodtinktur und dann mit 1 ccm Crocein-Scharlachlösung (Crocein-Scharlach, 7 B von Kalle & Co. in Biebrich, in soviel 70%-igem Alkohol, daß ein Teil ungelöst bleibt) gut durchgeschüttelt, dann nochmals mit Wasser zentrifugiert oder sedimentiert und darauf mikroskopiert. Die Köpfe der Spermatozoen sind dann tief rot gefärbt. *C. Mai.*

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

Toyokichi Kita: Über Zusammensetzung und Preis von Fleischsorten und Wurstwaren. (Arch. Hyg. 1904, **51**, 129—164.) — Verf. hat Fleisch und Fleischwaren in Mengen von etwa 1/2 Pfund gekauft und untersucht, um festzustellen, wie große Mengen tierischen Eiweißes und Fett bei dem Kleineinkauf von den Fleischern tatsächlich geliefert werden. Die Fleischproben wurden sofort nach Feststellung ihres Gesamtgewichtes in der Weise behandelt, daß der nicht eßbare, aus festem Sehnengewebe und Knochen bestehende Teil abgetrennt bezw. sorgfältig herausgeschnitten wurde und für sich zur Wägung kam. Der übrige, für die Ernährung allein in Betracht kommende eßbare Teil wurde mit allem Eiweiß und daran haftendem Fettgewebe durch eine kleine Fleischschneidemaschine getrieben und in eine homogene Masse verwandelt. Von dem frischen Fleischbrei wurden dann sofort je nach dem abschätzbaren Fettgehalte Mengen von 2,5 bezw. 5,0 g frischer Substanz genau abgewogen und der Fettgehalt der eingekauften Fleischprobe in Kontrollbestimmung mittels des Gerber'schen Acid-Butyrometers (vergl. nachstehendes Referat) bestimmt. Eine weitere Teilprobe des frischen Fleischbreies im Gewicht von 50 g diente zur Bestimmung des Wassergehaltes, durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Von einer Bestimmung des Aschengehaltes wurde abgesehen. Die Differenz des im frischen Fleische gefundenen Fettes von der Trockensubstanz ergiebt somit den Eiweißgehalt und den Aschegehalt des Fleisches, wobei letzterer stets einen sehr konstanten Wert von ungefähr 1% Aschebestandteilen darstellt. Nach diesem Verfahren wurde Rindfleisch (Brust, Rippe, Keule, Bug, Lende), Schweinefleisch (Bauch, Rücken, Rippe, Kamm, Keule, Lende), Kalbfleisch (Kamm, Keule, Rücken, Lende, Rippe), Hammelfleisch (Rippe, Lende, Kamm, Bauch, Keule, Blatt) untersucht. — Der Verf. hat dann Wurstwaren aus kleineren Geschäften in geringen Beträgen (1/4 Pfd.) zur Untersuchung aufgekauft. Nach Feststellung des Gesamtgewichts der Proben wurde die Wursthülle entfernt und für sich gewogen. Der gesamte eßbare Inhalt der Wurst wurde dann durch die Fleischschneidemaschine 5—7-mal durchgetrieben und dann wurden 25 g des Wurstbreies zur Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100° und Teilproben von 2,5 und 5 g zur Fettbestimmung im Acid-Butyrometer abgewogen (die in der Wurst vorhandenen Pfefferkörner waren vorher entfernt worden). Die Differenz des Fettes von der Trockensubstanz der Wurst wurde als Eiweiß, Salze und Extraktivstoffe in Rechnung gebracht. Es kamen die folgenden Wurstsorten zur Untersuchung: Knackwurst, Leberwurst I. und II. Qualität, Blutwurst I. und II. Qualität, Cervelat-, Mett-, Knoblauch-, Salami- und Mortadellawurst. — Die Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Preis der verschiedenen Fleischarten und Wurstwaren haben nun ergeben, daß auch ein- und dieselbe Gattung von Fleisch oder Wurst außerordentlich weitgehende Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung aufweisen. Die nachstehende Tabelle I gibt die Einkaufsmenge, die Menge des eßbaren

Teiles sowie die prozentuale Zusammensetzung des eßbaren Teiles als summarischen Durchschnittswert der Hauptgruppen von Fleisch und Wurst.

I. Mittelwert der Zusammensetzung von Fleisch und Wurst.

Bezeichnung	Preis für 250 g Pfg	Gesamtgewicht erhalten g	Davon eßbare Teile g	In 100 g (frisch) eßbare Teile		
				Trockensubstanz g	Eiweiß mit Salzen etc. g	Fett g
Rindfleisch	48	263	244	41	24	17
Schweinefleisch	41	268	246	54	23	31
Kalbfleisch	46	264	235	27	23	4
Hammelfleisch	36	258	229	57	24	33
Mittel	43	263	239	45	23	22
	für 125 g					
Knackwurst	23	134	131	74	23	51
Leberwurst I. Qual.	25	133	129	69	19	50
„ II. „	20	143	140	65	16	49
Blutwurst I. „	25	134	127	66	26	40
„ II. „	20	147	138	71	23	48
Cervelatwurst	40	132	129	74	29	45
Mettwurst	25	132	131	71	18	53
Knoblauchwurst	23	136	135	42	24	18
Salamiwurst	42	135	132	82	32	50
Mortadellawurst	38	138	137	34	24	10
Mittel	28	136	133	65	24	41

II. Nährstoffmengen in Fleisch und Wurst für 1 Mark.

Bezeichnung	Gesamtgewicht g	Eßbare Teile			
		frisch g	Trockensubstanz g	Eiweiß mit Salzen etc. g	Fett g
Rindfleisch	548	508	208	122	86
Schweinefleisch	654	600	324	138	186
Kalbfleisch	574	511	138	118	20
Hammelfleisch	717	636	362	152	210
Mittel	623	564	258	133	125
Knackwurst	583	570	422	131	291
Leberwurst I. Qual.	532	516	356	98	258
„ II. „	715	700	455	112	343
Blutwurst I. „	536	508	335	132	203
„ II. „	735	690	490	159	331
Cervelatwurst	330	322	238	93	145
Mettwurst	528	524	372	94	278
Knoblauchwurst	591	587	246	140	106
Salamiwurst	321	314	257	100	157
Mortadellawurst	363	360	122	86	36
Mittel	523	509	329	114	215

Aus Tabelle I ergibt sich, daß der Wassergehalt des eßbaren Teiles des frischen Fleisches große Schwankungen von 73—43 % Wasser aufweist. Das Kalbfleisch enthält am wenigsten Trockensubstanz, nämlich 27 %, dann folgt Rindfleisch mit 41 %, hierauf Schweinefleisch mit 54 % und endlich Hammelfleisch mit 57 % Trockensubstanz. Dagegen ist der Gehalt an Eiweiß einschließlich Salzen und Extraktivstoffen in allen Fleischarten nahezu derselbe. In den Würsten ist der Eiweißgehalt einschließlich der Wurstsalze und Extraktivstoffe ziemlich gleich dem des frischen Fleisches. — Von Interesse erscheint weiter eine übersichtliche Zusammenstellung darüber, welche Gattung des frischen Fleisches und der Wurstwaren am vorteilhaftesten eingekauft wird. Eine solche Zusammenstellung enthält die Tabelle II. Nach dem Einkaufspreis ist also unter den frischen Fleischarten das Hammelfleisch am billigsten. Es wird für 1 Mk. an eßbaren Teilen nicht nur die größte Menge von Eiweiß, sondern auch die größte Menge von Trockensubstanz und Fett erhalten. Das Kalbfleisch ist ein Luxusfleisch, da es bei geringem Gehalt an Eiweißsubstanz außerordentlich fettarm ist. Am vorteilhaftesten für den arbeitenden Körper erweist sich das Schweinefleisch, von dem bei gleichem Preise sehr große Mengen an Eiweißsubstanz und Fett in leicht verdaulicher Form geboten wird. Die Beliebtheit, die die Wurstwaren gerade in Arbeiterkreisen so vielfach besitzen, ist nach vorstehenden Untersuchungen vollkommen berechtigt. Wenn auch das absolute Kaufgewicht, wie auch das Gewicht des frischen, eßbaren Teiles, den man für den Einheitspreis von 1 Mk. erhält, bei den Wurstwaren etwas geringer ist, als beim Einkauf des frischen Fleisches, so ergibt sich doch, daß die eßbare Menge der Trockensubstanz in den Wurstsorten in der Regel erheblich größer ist, als im frischen Fleisch. *Max Müller.*

Toyokichi Kita: Über die Fettbestimmung in Fleisch und Fleischwaren mittels des Gerber'schen Acid-Butyrometers. (Arch. Hyg. 1904, **51**, 165—178.) — Verf. hat festzustellen versucht, ob die Gerber'sche Methode auch bei der Fettbestimmung in Fleisch und Fleischwaren anwendbar ist und unter welchen Voraussetzungen bezw. Abänderungen das Acid-Butyrometer in Fleisch und Fleischwaren genaue Fettbestimmungen ermöglicht. Die angestellten Versuche haben das folgende ergeben: 1. Für Fleisch- und Fleischwaren kann die Fettbestimmung mit Gerber's Acid-Butyrometer in ebenso rascher und allen praktischen Bedürfnissen entsprechender Weise ausgeführt werden, wie dies bei der Fettbestimmung von Milch und Milcherzeugnissen bekannt ist. Um genaue und zuverlässige Werte zu erhalten, ist bei Verwendung von Fleisch und Fleischwaren erforderlich, daß das Material in einer Fleischschneidemaschine vollkommen sicher, wenigstens 5—7-mal, durchgearbeitet wird, um eine so gleichmäßige Fettverteilung zu erhalten, daß zutreffende Durchschnittsproben entnommen werden können. 2. Zur Auflösung des Fleisches, sowie zum Freimachen des Fettes empfiehlt sich die Verwendung einer verdünnteren Schwefelsäure und zwar am besten eine solche, die aus 1 Vol. Schwefelsäure von 1,820 bis 1,825 spez. Gew. und 1 Vol. Wasser hergestellt ist. 3. In dem einseitig offenen Gerber'schen Butyrometer sind 2,5 g Fleisch, in dem beiderseitig offenen Butyrometer 5,0 g Fleisch zu verwenden. 4. Es empfiehlt sich, in dem einseitig offenen Butyrometer zunächst nur ungefähr 8 ccm und in dem beiderseitig offenen Butyrometer ungefähr 17 ccm der verdünnten Schwefelsäure zuzusetzen, um in dem Instrument, das in ein Wasserbad von 60—70° zu stellen ist, noch soweit Raum zu lassen, daß ein Schütteln des flüssigen Inhalts möglich ist. Sobald die Fleischsubstanz durch wiederholtes Schütteln und durch Einwirkung der Wärme vollständig gelöst ist, setzt man 1 ccm Amylalkohol hinzu und weiter soviel von der verdünnten Schwefelsäure, daß die später sich ausscheidende Fettschicht in dem Skalenrohre sich sammeln kann. 5. Das Butyrometer ist dann etwa 3—5 Minuten zu zentrifugieren und nach nochmaligem Einstellen in das Wasserbad die ausgeschiedene Fettmenge an der Skala

abzulesen. Durch eine Wiederholung des Zentrifugierens kann man sich überzeugen, daß die völlige Ausscheidung des Fettes eingetreten ist und die Skala einen konstanten Wert annimmt. 6. Die Auflösung der Fleischsubstanz in der verdünnten Schwefelsäure vollzieht sich in ungefähr 5—10 Minuten. Ohne Zusatz von Amylalkohol erfolgt in der Regel eine unvollständige Ausscheidung und Klärung des Fettes. 7. Die Ergebnisse mit dem einseitig wie mit dem beiderseitig offenen Butyrometer stimmen innerhalb der minimalen Fehlergrenzen des Ablesens der Fettschichten überein. 8. Die Verwendung des beiderseitig offenen Butyrometers empfiehlt sich insbesondere bei fettreichen Fleischsorten und Wurstwaren, da die abgelesenen Skalenwerte bei Verwendung von 5 g untersuchter Substanz direkt die Prozentgehalte des Fettgehaltes angeben. *Max Müller.*

H. Kreis: Wurstbindemittel. (Bericht des kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt 1904, 11.) — Die Untersuchung eines als Musalina bezeichneten Wurstbindemittels ergab, daß es als mit Lab gefälltes Kasein zu betrachten ist. *C. Mai.*

Emil Bürgi: Der Nutzwert des Fleischextraktes. (Arch. Hyg. 1904 **51**, 1—18.) — Die Untersuchungen Rubner's über die Wirkung der Extraktivstoffe des Fleisches auf die Wärmebildung des tierischen Organismus haben gezeigt, daß nach reichlichen Gaben von Fleischextrakt eine Zunahme der Kohlensäureausscheidung durch die Atmung beim Hunde nicht auftritt, daß aber der Harn des Versuchstieres Veränderungen zeigt, die nur durch ein Übertreten von Extraktivstoffen in ihm erklärt werden können. Rubner kam somit zu dem Ergebnis, daß der Fleischextrakt bei seinem Durchgang durch den Organismus nennenswerte Umgestaltungen nicht erleidet. Da Frentzel und Toriyama in einer denselben Gegenstand behandelnden Arbeit (**Z.** 1902, **5**, 983) die Ergebnisse Rubner's nicht bestätigen konnten, so hat Verf. mit dem Liebig'schen Fleischextrakt die früheren Versuche Rubner's wiederholt. Es handelte sich dabei vor allem darum, die Menge der durch die Nieren abgehenden Bestandteile bei Zufuhr des obengenannten Präparates festzustellen. Die Versuchsanordnung war die folgende: Ein Hund von 7—8 kg Gewicht, dem der Harn durch Katheterisieren abgenommen wurde, hungerte 2 Tage lang, dann erhielt er 2 Tage eine bestimmte, näher analysierte Menge Liebig'schen Fleischextraktes, worauf wieder 1—2 Hungertage folgten. Bestimmt wurden in den Einnahmen und im Harn Stickstoff (Kjeldahl), Kohlenstoff (im Extrakt im Verbrennungsofen, in den Urinen nach Scholz durch Kochen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat und Auffangen der Kohlensäure in Barytwasser), Phosphorsäure (im Extrakt nach Veraschung gewichtsanalytisch, in den Urinen durch Titrierung), die Gesamtschwefelsäure und die Asche. Die Ergebnisse der Arbeit bestätigen völlig die Ansicht Rubner's. *Max Müller.*

Max Rubner: Über das Verhalten der Extraktivstoffe des Fleisches im Tierkörper. (Arch. Hyg. 1904, **51**, 19—61.) — Gestützt auf die Ergebnisse der Versuche von Bürgi (vergl. vorstehendes Referat) wendet sich Verf. gegen die Behauptungen von Frentzel und Toriyama, bemängelt deren Versuchsanordnung und zeigt eingehend, daß seine Behauptung: „Die Bestandteile des Fleischextraktes verlassen im großen und ganzen unverändert, d. h. ohne Spannkraftverlust, den Körper, der Fleischextrakt hat demnach bei der Berechnung der Verbrennungswärme des Fleisches unberücksichtigt zu bleiben", durchaus zu Recht besteht. Aus mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß dort, wo die vollkommene Ausscheidung der Extraktanteile eintritt, auch die Zusammensetzung des Harns außerordentlich nahe mit der Zufuhr zusammengeht. Es kommen gewisse Umwandlungen der Extraktbestandteile vor, aber sie sind besonders dort, wo eine glatte Ausscheidung der Produkte sich findet, im Durchschnitt nicht sehr weitgehende. Hieraus folgt, daß die Natur der im Harn

nach Extraktfütterung ausgeschiedenen Flüssigkeit in ihrer elementaren Zusammensetzung wie in energetischer Hinsicht dem zugeführten Extrakt sehr nahe kommen kann. Es ergeben sich aber andererseits auch wieder Anhaltspunkte dafür, daß Zurückhaltungen kohlenstoff- und energiereicher Verbindungen vorkommen können. Nach Extraktzufuhr wird der Stickstoff sehr schnell wieder aus dem Körper entleert, wogegen dieser Vorgang beim Fleisch viel langsamer verläuft und namentlich die Umsetzung der Eiweißstoffe viel längere Zeit in Anspruch nimmt. So sind beim Fleischextrakt schon 60 % beseitigt, wenn bei reinem Eiweiß kaum ¼ seiner Zersetzungsprodukte entstanden sind. Nach den Arbeiten des Verf's. und Bürgi's steht fest, daß die Extraktbestandteile beim Durchgang durch den Körper eine qualitativ nicht sehr erhebliche Veränderung erleiden, die in einem gewissen Verlust an Kohlenstoff und Energieinhalt sich ausdrückt. Die Ausscheidung der Extraktbestandteile vollzieht sich aber nicht für alle Stoffe gleichmäßig, einige treten rascher als die anderen aus dem Körper aus. Diese langsame Ausscheidung kann bedingt sein durch die gleichzeitige Zurückhaltung an Wasser, aber wohl auch unabhängig davon verlaufen, sodass es den Anschein hat, als könne der Organismus verarmt sein an bestimmten, im Extrakt vorkommenden Substanzen, die dann bei geeigneter Zufuhr abgelagert werden.

Max Müller.

H. Kreis: Fleischextrakt. (Bericht des kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt 1904, 11—12.) — Die Untersuchung eines als Extra-Beef bezeichneten Fleischextraktes, das angeblich 200-mal nahrhafter sein sollte, als die gewöhnlichen Fleischextrakte, ergab als Zusammensetzung: Wasser 69,7, Eiweißsubstanz 15,5, Kochsalz 11,8 %.

C. Mai.

A. Jolles: Über Nährpräparate. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1904, 7, 515—531.) — Von einem Nährpräparat muß verlangt werden, daß es: 1. relativ billiger ist als animalisches Eiweiß, 2. frei von Mikroorganismen und unbegrenzt haltbar ist und 3. vom Organismus in beträchtlichen Mengen gut vertragen und entsprechend ausgenutzt wird. Als Ausgangsstoff für die Herstellung dieser Präparate kommt besonders die Milch wegen des in ihr enthaltenen Kaseins in Betracht, ferner sind von Wichtigkeit die Cerealien und die Leguminosen als leicht zugängliche, billige Materialien von hohem Eiweißgehalt. Diesen gegenüber sind Eier und Fleisch von geringer Bedeutung. Die hauptsächlichsten im Handel vorkommenden Nährpräparate sind die folgenden: 1. Plasmon. Ein aus der Milch gewonnenes unlösliches Eiweißpräparat, früher Kaseon genannt. Es ist ein mittelfeines, gelblichweißes, geruchloses Pulver von schwach an süße Milch erinnerndem Geschmack. Plasmon enthält ungefähr 70—75 % Eiweiß, 5—7 % Asche und 0,7 % Fett. Der Preis für 1 kg beträgt 5,25 Mk. Es wird gut ausgenutzt und im Darm vorzüglich resorbiert. Es findet in der verschiedensten Weise Verwendung, z. B. mit Mehl verbacken als Plasmonbrot, ferner als Biskuit, Plasmonkakao, Plasmonschokolade. 2. Sanatogen ist ein Kaseinpräparat, das nach einem patentierten Verfahren hergestellt wird. Es enthält 80,78 % Gesamt-Stickstoffsubstanz, davon ungefähr 73 % löslich und 5 % Glycerinphosphorsaures Natron. Es ist ein Pulver von weißlicher Farbe, geruch- und ziemlich geschmacklos. Das Sanatogen wird wie Fleischeiweiß ausgenutzt; der Preis für 1 kg stellt sich auf ungefähr 26 Mk. 3. Galaktogen ist ein feines weißes Pulver, das aus entfetteter Milch durch Zusatz eines patentierten Präparates hergestellt wird. Das in dem Präparat enthaltene Eiweiß gerinnt nicht in kochendem Wasser. Das Galaktogen enthält ungefähr 76 % Eiweißsubstanzen, von denen 73 % in Wasser löslich sind, 1—2 % Fett und 1,5—2,5 % Phosphorsäure. Es hat einen angenehmen Geschmack und soll gern genommen werden. Wie die übrigen aus Milch gewonnenen Präparate wird es anderen Speisen zugesetzt und meist in dieser Form

genossen. Auch Galaktogen-Schokolade und Galaktogen-Kakao werden in den Handel gebracht. Der Preis für 1 kg beträgt 5 Mk. 4. Eukasin, eine wasserlösliche Kasein-Ammoniakverbindung, enthält etwa 80 % Eiweiß und 5,16 % Asche. Es stellt ein weißes, fast geschmack- und geruchloses Pulver dar. Es wird mit Milch oder Suppe genossen. Der Preis für 1 kg stellt sich auf 25 Mk. 5. Nutrose, eine wasserlösliche Kasein-Natriumverbindung stellt ein weißes, fast geschmack- und geruchloses Pulver dar, das 82,81 % Gesamt-Stickstoffsubstanz und 3,68 % Asche enthält. Stoffwechselversuche liegen nicht vor. Der Preis für 1 kg beträgt 15 Mk. 6. Dr. Riegel's Milcheiweiß kommt seit 1900 in den Handel; der Preis beträgt für 1 kg 2 Mk. Nach der Patentschrift wird das Präparat durch Fällen des Kaseins aus der Milch mittels Äthylschwefelsäure gewonnen. Das Kasein bleibt dabei unzersetzt und fällt in kompakter, nicht in schleimiger Form aus. Ferner liefert die Äthylschwefelsäure infolge der leichten Löslichkeit des Äthylschwefelsauren Kalkes bei der ersten Fällung ein bereits aschefreies Kasein. Der Gehalt an freier Schwefelsäure ist ein nur ganz geringer. Die Fällung erfolgt mit einer verdünnten Lösung bei einer Temperatur über 30°, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß das Kasein bedeutend keimärmer ist als das bei Milch- oder Essigsäurefällung erhaltene. Man schreibt diese Erscheinung einer keimtötenden Eigenschaft der Äthylschwefelsäure zu. Das Präparat ist frei von Krankheitskeimen und zeigt folgende Zusammensetzung: Eiweiß 86,13, Wasser 8,23, Fett 0,31, Mineralstoffe 17,45 %. In Wasser ist das Präparat leicht löslich. 7. Eulaktol wird nach einem patentierten Verfahren durch Eindampfen von Milch im Vacuum gewonnen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über Körpertemperatur getrieben wird, weil sonst das Fett leicht ranzig wird. Nach dem Eindampfen erhält man ein Fett, das unbegrenzt haltbar ist. Das Eulaktol enthält 30,5 Eiweiß, 14,3 Fett, 44,0 Stickstofffreie Extraktivstoffe, 4,3 % Salze. Von den Eiweißkörpern sind 18,18 % in Wasser löslich. Eulaktol ist ein feines weißes Pulver und kostet 1 kg 15 Mk. 8. Guttmann's Milchnährmehl wird aus Magermilch hergestellt. Dem Milcheiweiß werden jedoch noch besonders zubereitete Kohlenhydrate, vor allem kleberfreies Hafermehl und wenig aromatische Stoffe zugesetzt. Es kommt seit 1900 in den Handel und kostet 1 kg 4 Mk. Das Präparat hat einen nicht unangenehmen Geschmack und stellt ein feines weißliches Pulver dar. Das in ihm enthaltene Eiweiß ist in Wasser löslich. Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis: Die Trockensubstanz beträgt 92,7 %, hiervon entfallen auf Eiweiß ungefähr 20, auf Kohlenhydrate ungefähr 65, auf Fett 4 %. Das Präparat zeichnet sich durch leichte Verdaulichkeit aus und wird von Kindern und Magenkranken gern genommen. 9. Laktarin wird nach einem geheim gehaltenen Verfahren aus Milch hergestellt und seit 1898 in den Handel gebracht. Es ist ein äußerst feines weißes, in Wasser lösliches Pulver und besitzt folgende Zusammensetzung: Wasser 9,92, Fett 0,40, Kasein 78,16, stickstoff- und fettfreie Substanz 7,77, Mineralstoffe 3,75 %. Preis 1 kg 1 Mk. 10. Sanose, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, besteht aus 80 % Kasein und 20 % Albumosen und bildet mit Wasser eine Emulsion. Es wird am besten als Zusatz zu Milch oder Kakao gegeben (5 g auf eine Tasse). 11. Frisches Kasein gewinnt man nach Dr. Schreiber am vorteilhaftesten aus Magermilch durch Zusatz von Labferment. Nach dem Ausfällen läßt man die Molke ablaufen und gibt das Kasein durch ein Sieb, um es in Form feiner Flocken zu erhalten. Diese müssen in frischem Zustande verwendet werden, da sie sonst erhärten. Es wird als Suppenzusatz verwendet und kann auch mit Mehl zu Brot verbacken werden. 12. Nährstoff Heyden wird seit 1898 nach einem geheim gehaltenen Verfahren aus Hühnereiern hergestellt und kostet 1 kg 42 Mk. Es ist ein Albumosenpräparat und stellt ein äußerst feines Pulver dar von gelblicher Farbe, das in gekochtem wie ungekochtem Zustande einen brenzlichen Geruch besitzt und in Wasser etwas [? — Ref.] löslich ist. Das Präparat soll ein den Appetit anregendes und die Verdauung beförderndes

Mittel sein. Es sind jedoch Fälle bekannt, bei denen das Präparat, selbst in geringen Mengen, Erbrechen hervorgerufen hat. Der Grund hierfür ist vielleicht auf den starken Gehalt an Albumosen zurückzuführen. Als Nährmittel kommt Nährstoff Heyden wegen seines hohen Preises und des bei großen Gaben auftretenden Brechreizes nicht in Betracht. 13. Soson ist ein Fleischeiweißpräparat, das aus Fleisch (amerikanischem Fleischmehl?) gewonnen und seit 1900 in den Handel gebracht wird. Es ist ein grauweißliches, feines, in Wasser unlösliches Pulver. Nach der Analyse besitzt es folgende Zusammensetzung: Wasser 4,29, Eiweiß 93,66, Ätherextrakt 0,3, Asche 1,12 %. Andere Untersuchungen über den Eiweißgehalt ergaben, daß dieser zwischen 92 und 95 % schwankt. Die Trockensubstanz ergibt einen Eiweißgehalt von ungefähr 98 %. Soson ist in trockenem Zustand geruchlos und in kleinen Mengen ohne besonderen Geschmack. Nach Angabe der Fabrikanten ist es frei von künstlichen Beimengungen und unbegrenzt haltbar. Der Preis beläuft sich auf 5 Mk. für 1 kg. Künstliche Verdauungsversuche ergaben eine Verdaulichkeit von ungefähr 94 % des Stickstoffs. Stoffwechselversuche an Menschen sind ebenfalls ausgeführt worden; aus einigen von ihnen geht hervor, daß Soson beinahe so gut ausgenutzt wird, wie Fleisch. Es ist jedoch noch nicht festgestellt, ob Kranke das Soson vertragen und es gern nehmen, weshalb sich ein abschließendes Urteil über das Präparat noch nicht fällen läßt. 14. Tropon. Das Tropon wurde im Jahre 1897 von Prof. Finkler (Bonn) dargestellt und im folgenden Jahre fabrikmäßig hergestellt. Es stellt eine Mischung von pflanzlichem ($^2/_3$) und tierischem ($^1/_3$) Eiweiß dar. Es ist ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Pulver von sandigem Geschmack, der jedoch durch Verbacken erheblich herabgesetzt werden kann. Der Eiweißgehalt des Präparates schwankt zwischen 90 bis 97 %. Der Preis beläuft sich auf 4 Mk. für 1 kg. Versuche an Menschen haben ergeben, daß Tropon vom Körper schlechter ausgenutzt wird, als Fleisch. 15. Gluton ist ein eiweißähnliches, albuminoides Präparat, das durch längere Einwirkung von Säuren bei hoher Temperatur auf Gelatine hergestellt wird. Die Säuren werden darauf neutralisiert und das dialysierte, bezw. filtrierte Produkt eingedampft und gemahlen. Es stellt ein weißlichgelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, das nicht mehr gelatiniert. Das Präparat findet als Zusatz zu flüssigen Nahrungsmitteln oder in Wasser gelöst zu Limonaden Verwendung. Verdauungsversuche zeigten, daß man ungefähr 50 % des zugeführten Eiweißes durch Gluton ersetzen kann, ohne eine störende Einwirkung auf den Stoffwechsel und das Stickstoffgleichgewicht herbeizuführen. — Von pflanzlichen Eiweißpräparaten sind die folgenden bemerkenswert: 16. Sitogen. Das Präparat wird seit 1900 aus dem Eiweiß der in Bierbrauereien gewonnenen Hefe dargestellt. Die Analyse ergab folgende Werte: 25,89 % Feuchtigkeit, 74,11 % Trockensubstanz. Diese besteht aus 13,88 % Mineralstoffen, 11,84 % Stickstofffreien Extraktivstoffen, 48,44 % Stickstoffsubstanzen mit 0,12 % unlöslichen Albuminaten, 1,43 % Ammoniakverbindungen, 1,68 % Albumosen, 45,21 % Fleischbasen, Peptonen und ähnlichen Verbindungen. Das Sitogen kommt in flüssiger und halbfester Form in den Handel. Es besitzt bräunliche Farbe, ist in Wasser löslich und hat einen angenehmen Geschmack. Es findet dieselbe Verwendung wie Fleischextrakt. Der Preis für 1 kg beträgt 8 Mk. 17. Ovos wird ebenfalls aus Bierhefe dargestellt. Es ist im wesentlichen ein Hefenzellensaft, aus dem alle Leimsubstanzen ausgeschieden sind. Nach der chemischen Analyse setzt sich das Präparat folgendermaßen zusammen: Wassergehalt 27,36 %, Eiweißstoffe 40,27 %, Mineralstoffe (kochsalzfrei) 10,92 %, Phosphorsäure 5,31 %, Extraktivstoffe 21,45 %. Der Geschmack des Präparates ist ein nicht unangenehmer; der Preis beträgt 7,50 Mk. für 1 kg. Ovos ist ein appetitanregendes Mittel und in den Fällen anwendbar, wo Fleischextrakte nicht genommen werden dürfen. Als Eiweißpräparat kann es wegen seines geringen Gehaltes an Eiweiß nicht angesehen werden. 18. Mutase. Dieses Präparat wird nach Angabe der Fabrikanten aus Gemüsepflanzen und Leguminosen gewonnen und

zwar ohne irgend welchen Zusatz. Chemische Reagenzien werden nicht angewendet. Die Mutase ist ein „würzig riechendes“, sonst geschmackloses Pulver. Es ist zum Teil in Wasser löslich und besitzt folgende Zusammensetzung: Wasser 9,852 %, Eiweiß 58,272 %, Ätherlösliche Stoffe 0,624 %, Stickstofffreie Extraktivstoffe 21,579 %, Phosphorsäure 2,496 %, Calciumoxyd 0,814 %, Eisenoxyd 0,358 %, Cellulose und Stärke: Spuren. Künstliche Verdauungs- sowie Stoffwechselversuche an Gesunden und Kranken ergaben eine Ausnutzung des Präparates zu fast 98 %. Preis 12 Mk. für 1 kg. 19. Roborat. Dies Präparat wird nach Angabe des Fabrikanten aus völlig einwandfreiem Material (Reis, Mais, Weizen) hergestellt. Es ist ein weißliches, äußerst feines, geruch- und geschmackloses Pulver. Es ist in kaltem wie im kochenden Wasser nur spurenweise löslich und enthält 83 % Eiweiß. Aus den mit ihm hergestellten Gebäcken kann man Roborat nicht herausschmecken. Die mit dem Präparat angestellten Versuche ergaben eine Verminderung der Harnsäureausscheidung, was sich aus dem Fehlen der Nukleine im Roborat erklärt. Preis für 1 kg 5,40 Mk. 20. Ergon. Das Präparat ist ein feines, in Wasser unlösliches, nach Angabe der Fabrik sehr haltbares Pulver. Die Verdaulichkeit des Präparates ist eine gute. Es wird aus Reis dargestellt und kostet 1 kg 3 Mk. Der Eiweißgehalt beträgt ungefähr 90 %. 21. Aleuronat purissimum, feines, gelbliches, geruchloses Pulver von schwachem, angenehmen Geschmack; Eiweißgehalt 90 %. In Wasser quellbar, leicht verdaulich und äußerst haltbar. Backfähigkeit sehr groß. Preis: 1 kg 3,60 Mk. 22. Edon wird aus Baumwollsamen hergestellt. Der Eiweißgehalt des Präparates beträgt ungefähr 92 %. Durch die Darreichung des Edons wird eine bedeutende Herabsetzung der Harnsäurebildung erzielt. 23. Plantose. Im Preßkuchen der Rapssamen findet sich eine große Menge von Eiweiß, das sich im Wasser löst und aus dieser Lösung durch Erwärmen gewonnen werden kann. Das auf diese Weise entstehende Produkt ist ein hellgelbes, in Wasser nicht mehr lösliches Pulver mit einem Stickstoffgehalt von 12,13 %. Ausnutzungsversuche lieferten befriedigende Ergebnisse. — Auch Blut ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Eiweißpräparaten benutzt worden. Da die Eiweißkörper des Blutes in Alkalien löslich sind, so hat man mehrfach Alkalialbuminate aus Blut hergestellt, die jedoch als geeignete Nährpräparate nicht angesehen werden können, weil sie bei der Verdauung verhältnismäßig viel Salzsäure beanspruchen; deshalb erscheint ihre Darreichung in größeren Mengen als Fleischersatz ausgeschlossen. Zu dieser Gruppe gehören Phorxal und Alboferin. Zu den aus Blut gewonnenen Nährpräparaten gehören ferner die Acidalbumine, als deren Vertreter Fersan zu nennen ist. Dieses Präparat wird nach einem patentierten Verfahren hergestellt, wobei die Serumbestandteile durch Zentrifugieren quantitativ von den roten Blutkörperchen getrennt werden. Die isolierten Erythrocyten werden unter bestimmten Bedingungen in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt, der, entsprechend gereinigt, das Fersan darstellt. Obgleich das Fersan das Fleischeiweiß in hohem Grade zu ersetzen vermag, ist es doch vor allem wegen seines hohen Preises als Volksnahrungsmittel nicht zu verwenden. — Bei der Beurteilung von Nährpräparaten muß man unterscheiden, ob ein Präparat für die Ernährung Gesunder oder Kranker bestimmt ist. Für letzteren Zweck kommen nur lösliche Eiweißkörper in Betracht, die Ansprüche an die Verdauungstätigkeit des Magens und Darmes nicht stellen, dabei aber in ihrer Konstitution sich nicht wesentlich von den ursprünglichen Proteinstoffen unterscheiden. Anders bei Eiweißpräparaten, die Gesunden als Ersatz der Fleischnahrung dienen sollen. Hier spielt neben der Ausnutzbarkeit und den physikalischen Eigenschaften (Aussehen, Geschmack) der Preis die Hauptrolle. Nur denjenigen Präparaten, die Eiweiß in konzentrierter Form enthalten, in ihren physikalischen Eigenschaften tadellos und dabei wesentlich billiger sind als Fleisch (für 1 kg Trockensubstanz), kann ein volkswirtschaftlicher Wert in bezug auf den Ersatz der Fleischnahrung zuerkannt werden. *Max Müller.*

Bier.

E. Glimm: Stickstoffbestimmung in der Gerste. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 723—725.) — Zur Stickstoffbestimmung in Gerste benutzt Verf. die Gunning-Atterberg'sche Abänderung der Kjeldahl'schen Methode; Aufschließung und Destillation wird in demselben Kolben vorgenommen. Zur Aufschließung werden nur 1,5—1,8 g (etwa 40 Körner) ungeschrotete Gerste verwendet. Unter diesen Bedingungen war Verf. in der Lage, eine vollständige Stickstoffbestimmung innerhalb einer Stunde zu liefern. In einer der Veröffentlichung sich anschließenden Bemerkung weist Neumann darauf hin, daß bei Verwendung von 1,5—1,8 g ganzer Körner nie eine einwandsfreie Durchschnittsprobe erhalten werden kann. Er teilt Versuche mit, bei welchen selbst bei Verwendung von 5 g ganzer Körner große Differenzen bei den Parallelbestimmungen erhalten wurden. Welchen großen Schwankungen der Proteingehalt der Körner schon auf dem Felde unterworfen ist, ist durch verschiedene Arbeiten festgestellt. Um eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, muß immer eine größere Menge Gerste fein gemahlen und davon eine Probe zur Stickstoffbestimmung verwendet werden. *J. Brand.*

R. Heerde und **E. Busch:** Eiweißbestimmung in der Gerste. (Wochenschrift Brauerei 1904, **21**, 779—780.) — Anschließend an die Mitteilung von Glimm (vergl. vorstehendes Referat) und die hierzu gemachten Bemerkungen Neumann's teilen Verff. eine Reihe von Versuchen mit, bei welchen Gersten sowohl in ganzen Körnern wie als Feinmehl zur Stickstoffbestimmung verwendet wurden. Bei Verwendung von ganzen Körnern, auch bei 5 g Substanz wurden bedeutend niedrigere (eine Differenz bis zu 1,88 %) Proteinzahlen erhalten, als bei Verwendung von Feinmehl. Als kürzeste Dauer der Aufschließung, Verbrennung mit Schwefelsäure, Quecksilber und Kaliumsulfat konnten 20 Minuten festgestellt werden; in derselben Zeit konnte die Destillation des Ammoniaks beendigt sein, es mußte jedoch gut gekühlt werden, wenn nicht Ammoniakverluste eintreten sollen. Die Verff. halten es nicht für unmöglich, einzelne Stickstoffbestimmungen, einschließlich Wasserbestimmung in einer Stunde fertig zu stellen, enthalten sich aber, mit Rücksicht auf möglichst große Sorgfalt, selbst solcher überschneller Arbeitsweise. In einer dem Artikel anschließenden Bemerkung hält Neumann ein Kühlen auch bei flotter Ammoniakdestillation nicht für nötig, da das Bindungsvermögen der Titerschwefelsäure für Ammoniak selbst bei eintretender Erwärmung noch genügende Sicherheit gewährt. *J. Brand.*

R. Heerde und **E. Busch:** Eine Fehlerquelle bei der Eiweißbestimmung der Gerste. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 830—832.) — In vorstehender Arbeit haben die Verff. darauf hingewiesen, daß bei zu rascher Destillation Ammoniakverluste eintreten können, wenn nicht gekühlt wird. Neumann bezweifelte derartige Verluste bei dem großen Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für Ammoniak. Verff. teilen nun einige Versuche mit, bei welchen bei der Ammoniakdestillation absichtlich extreme Verhältnisse geschaffen wurden. Bei sehr rascher Destillation ohne Kühlung traten so große Fehler auf, daß sie den Wert der betreffenden Eiweißbestimmungen überhaupt in Frage stellen. Auch bei ganz langsamer Destillation entstanden insofern Ammoniakverluste, als nicht alles Ammoniak aus dem Destillierkolben in die Vorlage überdestillierte. In einer Schlußbemerkung führt Neumann die betreffenden großen Differenzen darauf zurück, daß die Verff. zum Zurücktitrieren Ammoniak verwendeten und wahrscheinlich die nicht gekühlten Destillate titrierten. Bei Benutzung einer Ammoniaklösung ist die Titration in kalte Flüssigkeiten eine unerläßliche Bedingung behufs Erlangung richtiger Ergebnisse. *J. Brand.*

Lindner: Gebrauchsanweisung für die orientierende farbenanalytische Eiweißbestimmung in Gerste mittels Triacidlösung. (Wochen-

schrift Brauerei 1904, 21, 802—803.) — Verf. wiederholt die von ihm früher gegebene Vorschrift (Z. 1905, 9, 428) für diesen Zweck und gibt weiter einige Kautelen an, welche genau beobachtet werden müssen, wenn durch diese Methode befriedigende Resultate erhalten werden sollen. Da sich dieselben im kurzen nicht wiedergeben lassen, sei auf die Originalmitteilung hingewiesen. *J. Brand.*

Hor. T. Brown: Über eine Methode zur schnellen Bestimmung von Stärke in Gerste und Malz. (Transactions of the Guiness Research. Labor. 1903; Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 573—577.) — Verf. teilt zuerst vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Stärke in Gerste und Malz nach der ursprünglichen Methode von O'Sullivan sowie der gleichen, nur in bezug auf die mechanische Extraktion abgeänderten Methode, ferner die Bestimmung der Stärke nach einer Gärungsmethode mit und beschreibt dann seine neue Methode der Stärkebestimmung in Gerste und Malz. Bei derselben werden die bekannten Faktoren eines bestimmten Verzuckerungsstadiums der Stärkehydrolyse durch Diastase benutzt. Die Methode ist folgende: 5 g feinst gemahlene Gerste oder Malz werden in einer Papierhülse in den Extraktionsapparat gebracht und mit 80 ccm eines Alkohols vom spez. Gew. 0,92 3 bezw. 9 Stunden extrahiert. Der Inhalt der Papierhülse wird dann in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser gründlich gekocht, auf 75° abgekühlt, mit 10 ccm eines wirksamen Malzauszuges während 60 Minuten verzuckert. Zum Malzauszug muß ein Malz gewählt werden, das auf der Darre bei 50—52° C gedarrt ist und eine diastatische Kraft von 80 nach Lintner aufweist. Hernach wird wieder aufgekocht, in einen 200 ccm-Kolben filtriert, ausgewaschen und zur Marke aufgefüllt. Mit 20 ccm des Filtrates bestimmt man nach der Methode von Brown, Morris und Miller das Reduktionsvermögen, berechnet daraus die Maltose, wobei eine Korrektur für den Malzauszug angebracht wird. Das Stärkeäquivalent für diese Maltose berechnet man dann auf Grund der Annahme, daß 84,4 Teile Maltose 100 Teilen Stärke entsprechen. *J. Brand.*

Hor. T. Brown: Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Gersten- und Malzkorn. (Transactions of the Guiness Research. Labor.; Wochenschrift Brauerei 1904, 21, 582—585, 595—599 und 633—640.) — Die eingehende Arbeit ist eine direkte Fortsetzung der von Brown und Morris vor 15 Jahren ausgeführten Studien über die Keimung, sowie der Arbeiten von Brown und Escombe. Zwischen Mehligkeit und Dichtigkeit der Gersten ließen sich insofern Beziehungen feststellen, daß die glasigen Körner ein höheres spezifisches Gewicht besitzen, als die mehligen der gleichen Gerstenprobe. Mikroskopische Beobachtungen an mehligen und glasigen Gerstenkörnern ließen erkennen, daß das mehlige Aussehen des Endosperms der Gerste direkt von der Bildung von Zwischenräumen um die Zelleninhalte und innerhalb der Zellwände selbst herrührt. Die künstliche Hervorbringung von Mehligkeit in glasigen oder halbglasigen Körnern glaubt Verf. der Hauptsache nach auf die Einwirkung der Cytase zurückführen zu müssen. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Luftgehalt mehliger Körner, mit der Dichte der Kartoffelstärke von verschiedenem Wassergehalte und der Dichte der luftfreien Gerstensubstanz mit wechselndem Wassergehalt. Zum Schluß beschreibt Verf. eine cytologische Prüfung der physiologischen Reife und bespricht noch die Spelzenbeschaffenheit und ihre Beziehung zu anderen Eigenschaften der Gerste. *J. Brand.*

G. Merz: Weiterer Beitrag über den Wert der direkten Extraktbestimmungen in der Gerste. (Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 791—793.) — Verf. hat in einer früheren Veröffentlichung (Z. 1904, 8, 386) seine Methode, die ähnlich der Reichard'schen (Z. 1904, 8, 628) ist, mitgeteilt und auf den praktischen Weg der Extraktbestimmungen in Gersten zwecks der zu erwartenden Extraktausbeute der daraus dar-

gestellten Malze aufmerksam gemacht. Wenn auch bei einer derartigen Vorausbestimmung des Malzextraktes Differenzen auftreten, so sind diese einmal bekannten Differenzen zwischen Gersten- und Malzextraktzahlen bei bestimmten angepaßten Vermälzungsmethoden, bei gut eingestellten, gleichmäßig arbeitenden Darren und bei Entnahme bester Durchschnittsproben, stets konstant und können zu einer analytischen Kontrollierung des Mälzereibetriebes herangezogen werden. Verf. hat, um die Brauchbarkeit der analytischen Bewertungen weiter praktisch zu prüfen, in dieser Campagne 2 Gerstenproben, die in größerer Quantität (60000 Ztr.) verarbeitet wurden, sowohl in den Kaufmustern wie in den Abladeproben in dieser Weise geprüft. Die Extraktausbeuten in Gerstentrockensubstanz schwankten zwischen 76,0—76,6 %, die Extraktausbeute der daraus dargestellten Malze auf Trockensubstanz berechnet, zwischen 77,5—77,8 %. *J. Brand.*

R. Fürstl von Teichek: Studien über die Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes. (Chem. Ind. 1904, **27**, 270—275.) — Das Malzkorn besteht aus drei wesentlichen Teilen, dem Graskeim mit Schildchen, dem Wurzelkeim und dem Endosperm mit Hüllblättern und Spelzen. Im Anschluß an die Untersuchungen von Brown und Morris über die Fermente im Endosperm und den Graskeimen hat Verf. dieselben in den Wurzelkeimen nachzuweisen gesucht. Etwa 1 g derselben wurden fein zerrieben, mit 25 ccm 20 %-igen Alkohols digeriert, nach 24 Stunden filtriert und ein Teil des Filtrates mit etwa $^1/_4$ bis $^1/_8$ Volumen Äther durchgeschüttelt. Es trat die für ungeformte Fermente charakteristische Ausscheidung einer froschlaichartigen Masse in der Ätherschicht ein, und der filtrierte Auszug verflüssigte verkleisterte Stärke. Zur Isolierung der diastatischen Fermente wurden die drei Bestandteile des Grünmalzes nach dem Trocknen im Vakuum und Zermahlen mit Quarzsand 24 Stunden mit absolutem Alkohol digeriert, der Alkoholrückstand mit konzentriertem Glycerin wiederholt behandelt, und schließlich nach 4-tägiger Einwirkung die filtrierte Glycerinlösung in einen hohen, mit der vierfachen Menge von absolutem Alkohol gefüllten Cylinder eintropfen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltriert und nach dem Waschen mit Alkohol und Äther im Vakuum eingedampft. Aus den Endospermen wurde so ein rein weißes, aus den Gras- und Wurzelkeimen ein gelbliches Produkt erhalten, die bei der Elementaranalyse annähernd dieselbe Zusammensetzung — auf aschenfreie Substanz berechnet 47,7—49,9 % Kohlenstoff, 6,7—7,2 % Wasserstoff, 34,2—38,0 % Sauerstoff und 7,2—9,2 % Stickstoff — zeigten. Die prozentuale Menge von Diastase betrug beim Endosperm 2,84, beim Graskeim 5,57 und beim Wurzelkeim 4,25 %. Im Gegensatz zu den Befunden von Brown und Morris sind die aus der Plumula bezw. der Radicula des Embryos entstandenen Organe des Malzkorns am reichsten an diastatischen Fermenten. Während die Diastase aus dem Endosperm und dem Graskeim Stärkekleister zu lösen und zu verzuckern vermag, besitzt die Wurzeldiastase nur ein allerdings stark ausgebildetes Verflüssigungsvermögen. Jedenfalls büßt bei der Darstellung der Wurzeldiastase das in geringen Mengen wohl vorhandene verzuckernde Enzym seine Wirksamkeit ein. — Verf. stimmt der Zwei-Enzymtheorie von Cuisiner, Wysmann und Potevin bei, nach denen die zweifache Wirkungsweise der Diastase, die stärkelösende und die verzuckernde, zwei verschiedenen Fermenten zukommt. *W. Roth.*

Ph. Schidrowitz: Einige Versuche über die proteolytischen Enzyme des Malzes. (Zeitschr. Spiritusind. 1904, **27**, 349.) — Betreffs der Ausscheidung des Enzyms schließt Verf. aus seinen Versuchen, daß das Enzym in den Anfangsstadien des Wachstums ziemlich gleichmäßig zwischen Keimen und Mehlkörper verteilt sei; da aber der Mehlkörper eine weitaus größere Menge darstelle als die Keime, so scheine es, als ob die Keime einen viel höheren Gehalt an proteo-

ischem Enzym besitzen. Die sogenannten löslichen, leicht assimilierbaren Stickffkörper verzögern die Bildung eines gelatineverflüssigenden proteolytischen Enzyms sentlich, unter gewissen Bedingungen wurde die Bildung des Enzyms ganz verıdert. Das Salpetersaure Ammonium wirkt stärker wie das Asparagin. Die in der eiche zugesetzten Stoffe übten eine weit stärkere Wirkung aus, wie die in den imapparaten verwendeten Lösungen. Rohrzucker übte ebenfalls einen nachteiligen nfluß aus auf die Ausscheidung des Enzyms. Gips scheint hemmend auf die Entckelung des proteolytischen Enzyms einzuwirken. Die bei höherer Temperatur darrten Malze hatten im allgemeinen eine geringere proteolytische Kraft. — Verf. mit Weiß geneigt, zwei proteolytische Enzyme im Malz anzunehmen, ein peptisches ıd ein tryptisches. *H. Röttger.*

E. Prior: Über Malz mit kurzem Blattkeimgewächs. (Allgem. itschr. Bierbr. und Malzfabr. 1904, **32**, Festnummer.) — Winter und Windisch ıben vor kurzem über die Herstellung von hellem Malze mit kurzem Blattkeimwächs und dessen Bedeutung für die Herstellung mittelprozentiger kerniger, schaumaltiger Biere berichtet. Diese Erfahrungen haben sich auch anderorts, so in Österich, bestätigt; andererseits sind auch Malze mit kurzem Blattkeim hergestellt worden, ie sich infolgedessen mangelhaft lösten. Verf. macht darauf aufmerksam, daß man nicht uf eine bestimmte Blattkeimlänge hinarbeiten darf, sondern daß man den Blattkeim somge wachsen lassen muß, bis die vollständige Auflösung des Mehlkörpers erreicht ist, ıber nicht länger, denn jedes Mehr führt zu einer Überlösung und damit zu ninder vollmundigen und weniger schaumhaltigen Bieren. Bei Malz für bayerische Biere möchte Verf. warnen, solches aus Grünmalz mit knappem Blattkeim herzustellen. Die Bereitung von Malz mit kurzem Blattkeim bedeutet nichts anderes, als die Vermeidung von überlösten Malzen und die Herstellung von Malzen mit genügendem, der Natur der Gerste und den jeweiligen Verhältnissen entsprechendem Lösungsgrad. *J. Brand.*

Art. R. Ling: Über „die Auflösung" und die Gegenwart von Zellwänden im Endosperm fertiger Malze. (The Brew. Journal. 1904, 741; Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 801—802.) — Verf. beschäftigte sich schon längere Zeit mit dem sogenannten „Auflösungsprozeß" auf der Tenne, der gleichen Schritt hält mit der Extraktergiebigkeit des Malzes. Während nach Brown und Morris in einem wohlaufgelösten Malze keine parenchymatischen Zellwände mehr vorkommen, hat Verf. in einer großen Anzahl von direkten Schnitten fertiger Malze nach dem Färben mit Kongorot die Zellwände deutlich gesehen und zwar zogen sich diese Zellwände durch das ganze Korn hin. Auch an weiteren Schnitten, die von anderer Seite angefertigt wurden, waren nicht nur stellenweise, sondern durch das ganze Korn hindurch die Zellwände vorhanden. Der Grad der Einwirkung auf die Zellwände ist ein Maßstab für den Grad der Auflösung des fertigen Malzes. Verf. stellt die Veröffentlichung einer direkten Bestimmung der löslichen Gummisubstanzen und damit eine Bestimmung des Auflösungsgrades des Malzes in Aussicht. *J. Brand.*

K. Scholvien: Maischbad mit mechanischer Rührvorrichtung. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 621—622.) — Das Maischbad dient zum Vermaischen der Malze bei der Extraktbestimmung und gestattet die gleichzeitige Verarbeitung von acht Proben. Hierbei dienen die Thermometer als Rührer, die Rührbewegung der Thermometer beschreibt jedoch nicht einen Kreis, sondern die Bewegungsrichtung ist mit der Kurbelumdrehung eine sich ständig ändernde, sodaß die Handbewegung in vollkommenem Maße nachgeahmt wird. Gleichzeitig wird durch das Rührwerk an dem unteren Teil der Achse das Wasserbad in Bewegung versetzt, um in diesem eine völlig gleichmäßige Temperatur zu erzielen. Der Temperaturunterschied zwischen dem Inhalte der Maischbecher und dem Wasserbade beträgt nur 2°. *J. Brand.*

W. Windisch und **H. Boden**: Über den Einfluß des Gipses auf den Stärke- und Eiweißabbau im Maischprozeß. (Wochenschr. Brauerei 1904, 775—776, 787—789, 799—801, 823—827 und 835—838.) — Bis jetzt hat man dem Gips besonders hervorragende Eigenschaften beim Brauprozeß zugeschrieben. Um die Bedeutung des Gipses für denselben darzulegen, suchten Verff. festzustellen, welchen Einfluß der Gips auf die Diastase und Peptase beim Maischprozeß ausübt und welche Folgen sich daraus für den weiteren Verlauf des Brauprozesses ergeben. Ihre Arbeit führte zu folgenden Ergebnissen: Der Gips im Brauwasser übt einen hemmenden Einfluß auf die diastatische Kraft des Malzes beim Maischprozeß aus; die Einwirkung ist um so stärker, je mehr die Diastase bereits durch andere Einflüsse, wie hohe Maischtemperaturen und den Darrprozeß geschwächt wird. Durch die Einwirkung des Gipses auf die Diastase ist eine Verminderung des Vergärungsgrades bedingt, die bei niedrig vergärenden Hefen dieselbe ist, wie bei hochvergärenden. Es werden mithin unter der Einwirkung des Gipses auf die Diastase für Bierhefe unvergärbare Stärkeabbauprodukte gebildet, die nicht als Träger der Nachgärung anzusehen sind. Die durch den Gips bedingte Verminderung des Vergärungsgrades ist einzig und allein die Folge der Einwirkung des Gipses auf die Diastase. Einen Einfluß auf die Hefe hat der Gips nicht geübt. Durch den Schimmelpilz Mucor amylomyces Rouxii gelingt es, die unter dem Einfluß des Gipses auf die Diastase gebildeten, für Bierhefe unvergärbaren Stärkeabbauprodukte, in für diese leicht vergärbare überzuführen. Mit sehr hoch vergärenden Hefen, wie Saccharomyces Pombe erhält man unter dem Einfluß des Gipses keine Verminderung im Gärungsgrad. Durch den Gips im Brauwasser findet eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Würze bis auf $^1/_3$ des Gesamtstickstoffs statt. Die Zunahme des Stickstoffs liegt nicht in den Eiweißstoffen, sondern in den Abbauprodukten und besonders in den Amidosäuren. Die Hefe verhält sich indifferent gegen die Zunahme des Stickstoffgehaltes, die von ihr aufgenommenen Stickstoffverbindungen sind die Amidosäuren. Der Gips wirkt auf die Koagulation der Eiweißstoffe, es wird unter seinem Einfluß mehr Eiweiß koaguliert als unter den gewöhnlichen Bedingungen des Würzekochens. Aus ihren Untersuchungen ziehen die Verff. für die Brauereipraxis den Schluß, daß eine planmäßige künstliche Härtung des Brauwassers möglichst eingeschränkt werden soll, da die Nachteile, welche ein erhöhter Gipsgehalt des Wassers, insbesondere durch Hervorrufung stärkerer Eiweißausscheidung in solchen Bieren beim Pasteurisieren, sowie die Neigung zur Glutintrübung größere sind als die geringen Vorteile. *J. Brand.*

E. Ehrich: Über den Einfluß des Gipses bei der Bierbereitung. (Bierbrauer 1904, **35**, 313.) — Verf. hat im Anschluß an seine früheren Laboratoriumsversuche, um den Einfluß des Gipses beim Maischprozeß kennen zu lernen, in der Versuchsbrauerei 6 Probesude, je 3 ohne und je 3 mit Gipszusatz nach dem Infusionsverfahren durchgeführt, wobei auf den Zentner Malz 100 g gemahlener Gips verwendet wurde. Würzen und Biere wurden auf Maltose, Eiweiß sowie Vergärungsgrad untersucht. Durch den Gipszusatz ist der Vergärungsgrad um ein Geringes gesteigert worden, um etwa 1 %. Aus dem Vergleich der Maltosebestimmungen ließen sich keine bestimmten Schlüsse ziehen und scheint der Gips auf die Umwandlung des Stärkemehls nicht immer die gleiche Wirkung auszuüben. Der Eiweißgehalt der Gipswürzen war etwas größer als derjenige der gipsfreien Würzen. Aus allen Versuchen geht hervor, daß von einer scharf ausgesprochenen Wirkung des Gipses während des Maischprozeßes nicht die Rede sein kann. Die Geschmacksprobe des Bieres fiel zugunsten des Gipses aus und scheint von besonderer Bedeutung die Wirkung des Gipses beim Hopfenkochen zu sein, indem er die Auflösung gewisser minder edler Bestandteile verhindert. *J. Brand.*

R. Wahl und **A. Nilson**: Über Säurebildung durch Bakterien und die Funktionen der Peptase während des Keimens und Maischens.

(Americ. Review 1904, von 1. Juli, Sonderabdruck.) — Aus den Resultaten ihrer Versuche glauben Verff. folgende Schlüsse ziehen zu dürfen. 1. Die Menge sowie die Art der in Lösung gebrachten Eiweißkörper hängt von der Temperatur und Zeit des Ausziehens ab. 2. Die Temperatur, bei welcher die größte Menge Eiweiß durch das Maischen löslich gemacht wird, stimmt mit der Temperatur überein, welche der Entwickelung der säurebildenden Bakterien am günstigsten ist, d. h. einer Temperatur von etwa 45° C. 3. Die bei solcher Temperatur gebildeten Albumine sind vermöge ihrer Weichheit und Klebrigkeit besonders geeignet, die Würze zu klären. 4. Ein jeder Versuch, die Ursache der chemischen Veränderungen, welche während des Mälzens und Maischens eintreten, ohne Berücksichtigung der bakteriellen Wirkung zu erklären, muß notwendigerweise vergeblich sein. 5. Der fundamentale Unterschied zwischen Mälzen und Maischen liegt in der Mitwirkung der lebendigen Pflanze und der Bakterien beim Mälzen, welche Mitwirkung während des Maischens fehlt. *J. Brand.*

C. J. Lintner und **J. Schnell:** Zur Kenntnis der Bitterstoffe des Hopfens. (Zeitschr. ges. Brauw. 1904, **27**, 666—669.) — Verff. haben die Zusammensetzung der α-Säure durch Ermittelung der Spaltungsprodukte, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge erhalten werden, festzustellen gesucht. Als Ausgangspunkt diente die Bleiverbindung der Säure. Neben Harzen und Valeriansäure wurde ein schön krystallisierendes Spaltungsprodukt erhalten, welches wahrscheinlich eine ungesättigte Oxyketonsäure von der Formel $C_{15}H_{24}O_4$ ist. Verff. bezeichnen dieselbe als Humulinsäure. Das Molekül der α-Säure, welche von den Verff. Humulonsäure benannt wird, scheint sich aus diesem Spaltungsprodukt und einem Valeriansäurerest aufzubauen. Als krystallisierende Hopfenbitterstoffe ergeben sich also: Lupulinsäure $C_{25}H_{36}O_4$, Humulon $C_{20}H_{32}O_5$ und Humulin $C_{15}H_{24}O_4$. *H. Will.*

R. Wahl: Vergleich der Zusammensetzung und Eigenschaften von Bieren aus eiweißarmem und eiweißreichem Gerstenmalz, hergestellt nach parallelem Brauverfahren. (Amer. Brewers Review 1904, August, Sonderabdruck.) — Die Biere wurden sowohl in pasteurisiertem wie nichtpasteurisiertem Zustande auf ihr Verhalten gegen Kälte (³/₄° R) und auf ihre Haltbarkeit geprüft. Es zeigte sich das Bier aus eiweißarmer Montana-Gerste (9,23 %) kälteempfindlicher als das aus eiweißreicher Minnesota-Gerste (15,16 %). Die Biere zeigten nach vierwöchentlicher Lagerung bei 3—4° R und nochmaliger vierwöchentlicher Lagerung bei ³/₄° R folgende Zusammensetzung:

	Aus Montanagerste	Aus Minnesotagerste
Stammwürze	13,98 %	13,88 %
Vergärungsgrad	59,40 „	62,60 „
Protein (Albumin)	0,018 %	0,027 %
Albumosen	0,109 „	0,137 „
Pepton	0,201 „	0,302 „
Amide	0,361 „	0,504 „
Gesamt-Eiweiß	0,68 „	0,97 „
Eiweiß, während der Kaltlagerung ausgeschieden	0,0024„	0,0024„

Die Parallelversuche haben das auffallende Ergebnis geliefert, daß eine kleinkörnige Gerste von geringerem Marktwert und einem Eiweißgehalt von 15 % ein kälteunempfindlicheres Bier mit höherer Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit ergeben hat, als eine großkörnige Gerste von hohem Marktwert und einem Eiweißgehalte von nur 9,27 %. Auf Grund dieses Versuches glaubt sich Verf. zu der Frage berechtigt: 1. Beruht das in Deutschland anerkannte Haase'sche System der Beurteilung des Wertes einer Braugerste nach niedrigem Eiweißgehalt auf rationeller Grundlage? und 2. Ist eine eiweißreiche Gerste im allgemeinen einer eiweißarmen vorzuziehen?

Für amerikanische Gersten sollen alle praktischen Anzeichen darauf hindeuten, daß den eiweißreichen Gersten der Vorzug gebührt. *J. Brand.*

R. Wahl: Mangelnde Schaumbeständigkeit und Vollmundigkeit bedingt durch eiweißarme Gersten. (Amer. Brewers Review vom Juni 1904, Sonderabdruck.) — Während Windisch die Verschlechterung des Bieres in bezug auf Schaumhaltigkeit und Geschmack durch scharfes Filtrieren auf die Entfernung gewisser in kolloidaler Lösung vorhandenen Körper zurückführt, glaubt Verf. auf Grund seiner Arbeiten diese Verschlechterung in einem Mangel an Eiweißkörpern überhaupt in solchen Bieren suchen zu müssen. Er sieht die Ursache des Fehlens gewisser, die Vollmundigkeit bedingenden Eiweißkörper in der Verwendung von zu kurz gewachsenem Malz, in hohen Einmaischtemperaturen, in kurzen Maischverfahren und in der Verwendung einer eiweißarmen Gerste. *J. Brand.*

Fritz Emslander und **Herbert Freundlich:** Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung. (Zeitschr. physik. Chem. 1904, **49**, 317—328.) — Verf. lenken die Aufmerksamkeit auf Vorgänge bei der Bierbereitung, die darauf beruhen, daß man es beim Bier sowohl mit einer kolloidalen Lösung, wie mit einer übersättigten Gaslösung zu tun hat. Insbesondere kommen folgende Eigenschaften kolloidaler Lösungen in Betracht: Verringert ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so vermehrt sich seine Konzentration daselbst, er wird adsorbiert; vermehrt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so wird seine Konzentration daselbst geringer. Unter dem Einfluß des elektrischen Stroms hoher Spannung wandern die Kolloidteilchen zur Anode oder zur Kathode, man kann danach negative und positive Kolloidlösungen unterscheiden. Die Korrektionsrichtung ist unter anderm für die Fällbarkeit durch Elektrolyte maßgebend; positive Kolloide adsorbieren Säuren stärker, negative Basen. — Bei Versuchen mit Bier zeigte sich, daß die Kolloidstoffe (Dextrine und Eiweißstoffe) zur Kathode getrieben werden, daß Bier die Lösung eines positiven Kolloids ist. Ferner ist auch der Farbstoff des Bieres, wenigstens zum großen Teil, kolloidaler Natur, denn auch er wurde an der Kathode abgeschieden; ein weiterer Beweis hierfür ist, daß beim Schütteln von Bier mit Baryumsulfat deutliche Entfärbung auftrat, da nur kolloidal gelöste Stoffe von Baryumsulfat adsorbiert werden. Die Adsorptionsfähigkeit der im Bier vorhandenen Kolloide äußert sich u. a. darin, daß Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit durchaus parallel gehen. Die Schaumhaltigkeit wächst mit dem Gehalt an Kolloidstoffen; auch die Werte für die innere Reibung wachsen mit steigendem Kolloidgehalt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß auch die Vollmundigkeit durch die Anwesenheit der Kolloidstoffe bedingt ist; diese können die Geschmacks- und Geruchsstoffe auf ihrer Oberfläche adsorbieren. Auch das Verhalten der Kohlensäure im Bier spricht für eine Adsorptionswirkung der im Bier vorhandenen Kolloide. — Im ganzen Verlauf des Brauprozesses treten bei jeder Filtration Adsorptionen ein. — Auf die Gärung üben die Gefäßwände einen Einfluß aus, der sich erklären läßt aus der Einwirkung von Oberflächen auf übersättigte Gaslösungen: In mäßig übersättigten Gaslösungen wird die Übersättigung nur durch die Anwesenheit von Gasbläschen aufgehoben; Gase, die an Oberflächen adsorbiert sind oder schlecht benetzbare Oberflächen an sich sind ohne Wirkung. In den Gärbottichen beginnt die Kohlensäureentwickelung an den Wänden und ist dort während der ganzen Gärung am kräftigsten. Je rascher die Kohlensäure entfernt wird, um so weiter wird innerhalb einer gegebenen Zeit die Gärung vorgeschritten sein, denn die in Lösung bleibende Kohlensäure wirkt hemmend auf die Gärung. Der Vergärungsgrad wird also um so größer sein, je energischer die Gasentwickelung ist, und diese steigt mit dem Reichtum der Gefäßwände an Gasbläschen, d. h. mit ihrer Rauheit und geringen Benetzbarkeit. Diese Erklärung wurde durch Gärversuche in Gefäßen aus Glas und mit Lack, Pech und Paraffin überzogenen Bottichen bestätigt

gefunden und dabei beobachtet, daß mit dem Vergärungsgrad der Grad der Klärung parallel geht. *G. Sonntag.*

A. Wingler: Brauereitriebmittel. (Bericht der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Konstanz 1904.) — Ein für Brauereizwecke bestimmtes Triebmittel bestand aus Natron, Weinsäure, Saponin und 0,47 % Saccharin. *C. Mai.*

A. Stange: Über die Untersuchung des Brotkwaß. (Farmaz. westnik 1904, 8, 2; Chem.-Ztg. 1904, 28, Rep. 171.) — Kwaß wird durch Gärung von Malzaufgüssen allein oder mit Mehl gemischt (auch mit Brotresten?) gewonnen und stellt ein Getränk dar, das von der arbeitenden Bevölkerung Rußlands in großen Mengen genossen wird. Die Bezeichnung Beeren- oder Fruchtkwaß entspricht in den wenigsten Fällen ihrer Herstellung. Die Gärung wird so geleitet, daß nur wenig Alkohol und mehr Säure, namentlich Milchsäure gebildet wird. Als Kriterium für die Güte des Kwaß muß angesehen werden das Verhältnis von Asche, Extrakt und Säure. Hohe Säurezahl bei kleinen Mengen Extrakt und viel Asche deutet auf eine schlechte Beschaffenheit des Getränkes hin, da bei schlechter Zubereitung oder Aufbewahrung die Säure (und der Alkohol) sich auf Kosten des Extraktes vermehrt, wobei die Asche unverändert bleibt. Analysen von drei Sorten sogenannten Flaschenkwaß werden angeführt:

Bestandteile	I. Zu 10 Kop.	II. Zu 5 Kop.	III. Zu 3 Kop.
Spezifisches Gewicht bei 15°	1,017—1,021	1,013—1,014	1,009
Extrakt	4,8—6,1	3,7—3,8	2,4—2,5
Flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet)	0,035—0,045	0,02—0,03	0,015—0,019
Milchsäure	0,23—0,40	0,29—0,31	0,21—0,24
Asche	0,11—0,12	0,09—0,10	0,08—0,09
Alkohol	0,90—1,20	0,7—0,9	0,50—0,60
Zucker (Glykose)	—	1,8—0,9	—

Für die Bereitung des Soldatenkwaß gibt es gesetzliche Bestimmungen. *G. Sonntag.*

Edwin Ackermann und **O. v. Spindler:** Über die Extraktbestimmung im Bier. (Ann. chim. analyt. 1904, 9, 338—342 und 385—390.) — Die Arbeit bringt zu der früheren Veröffentlichung der Verff. über diesen Gegenstand (Z. 1904, 7, 510) nichts wesentlich Neues. *C. A. Neufeld.*

F. Schönfeld: Inwieweit ist es möglich, beim Gerstenkauf Garantien zu erfüllen? (Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 369—370.)

Otto Reinke: Über Keimapparate. (Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 764—766.)

Analysen von Gersten der Ernte 1904. (Wochenschr. Brauerei 1904, 28, 679 bis 680.)

Prior: Die heurigen Gersten und deren Verarbeitung. (Mittlg. der Österr. Vers.-Stat. u. Acad. f. Brauind. Wien, 1904, Dezember, 1—10.)

Neumann: Die Verarbeitung der diesjährigen Gerste. (Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 779.)

H. Hanow: Die im März 1904 bis November 1904 untersuchten Malze. (Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 212, 299, 400, 462—463, 572—573, 588, 675—676, 780—782 u. 820—821.)

Pankrath: Über Abläutern. (Zeitschr. ges. Brauw. 1904, 27, 891—894 u. 905—909 auch Wochenschr. Brauerei 1904, 21, 699—704.)

J. Wild: Über den Einfluß der Abläuterungsweise auf die Ausbeute. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 763—764).

H. Keil: Die im März 1904 bis November 1904 untersuchten Biere. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 265—267, 298—299, 373—374, 501—502, 523—525, 586—588, 689—691, 771—773 und 819—820.)

Die Bereitung des Getränkes „Braga" oder „Busa" in Bessarabien. (Farmaz. Journ. 1904, **43**, 861; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 255.)

Konservierungsmittel.

M. Fayolle: Über den Zusatz antiseptischer Stoffe zu den Nahrungsmitteln, die Gefahr desselben für den Konsumenten und Mittel zur Abhilfe. (Bull. Scienc. Pharmacolog, 1904, **6**, 172—174.) — Verf. bespricht die ausgedehnte Verwendung von Surrogaten, Farbstoffen und Konservierungsmitteln in den Nahrungsmittelgewerben. Während aber durch die Surrogate der Konsument, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, nur einen wirtschaftlichen und nicht gesundheitlichen Schaden erleidet, kann dies von gewissen Färbmitteln und antiseptischen Stoffen, wie Bisulfite, Borsäure und Borate, Fluoride, Benzoë- und Salicylsäure, Formal, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumchlorat etc. nicht gesagt werden. Die Aufklärungen über die schädlichen Wirkungen der Konservierungsmittel, durch das Comité consultatif d'hygiène de France, in der ausgeführt wird, daß die Antiseptika die Assimilierbarkeit der Nährstoffe und die Tätigkeit der Verdauungsfermente herabsetzen und daß der Zusatz solcher Stoffe zu unseren Nahrungsmitteln daher unzweckmäßig sei, mögen vielleicht manchen Konsumenten und Zwischenhändler belehrt haben, nicht aber den Fabrikanten. Ein teilweises Verbot ist ungenügend und daher zwecklos, helfen kann nur ein allgemeines Verbot, welches den Zusatz solcher Mittel als Fälschung unter Strafe stellt. Außerdem, meint Verf, müssen durch ein solches Gesetz nicht nur die Verbraucher der Konservierungsmittel, sondern auch die Lieferanten derselben zur Verantwortung gezogen werden können. *J. Mayrhofer.*

H. Leffmann: Konservierungsmittel. (Amer. Journ. Pharm. 1904, **76**, 503—505.) — Ein gewisser Grad von Gesundheitsschädlichkeit ist den meisten der modernen antiseptischen Mittel zuzuschreiben. Die Frage ist jedoch solange nicht auf wissenschaftliche Grundlage gestellt, als nicht sämtliche Arten konservierter Nahrungsmittel vergleichend untersucht sind. Wahrscheinlich ist jede konservierte Nahrung weniger bekömmlich als frische. Selbst das Kochen vermindert bei eiweißhaltigen Nahrungsmitteln deren Verdaulichkeit. Eintrocknen, Räuchern, Pökeln wirken wahrscheinlich noch ungünstiger. Die Erfahrungen von Personen, die lange auf den Genuß von Konserven angewiesen waren, zeigen, daß frische Nahrungsmittel ganz besonderen Nährwert besitzen. Es ist daher eine willkürliche Unterscheidung, wenn die alten Mittel als erlaubt, die neueren, chemischen als unzulässig betrachtet werden. Die Frage, ob eine Substanz giftig ist, muß die Frage nach der Dosis und der Verwendungsart einschließen; kein Stoff ist, absolut genommen, ein Gift. In Philadelphia wurde vor nicht langer Zeit der Verkauf von Vegetabilien verboten, die mit Kupfer gefärbt waren. Seither ist ärztlicherseits Kupfer teils als harmlos, teils als unzulässig hingestellt worden. Welche Tatsachen erweisen, daß Kochsalz in Nahrungsmitteln völlig harmlos ist; welchen Beweis haben wir, daß Natriumbenzoat weniger einwandsfrei ist, als die Bestandteile des Holzrauchs? *G. Sonntag.*

R. G. Eccles: Wie beeinflussen Konservierungsmittel die öffentliche Gesundheit? (Amer. Journ. Pharm. 1904, **76**, 506—511.) — Verf. befürwortet die Verwendung von Konservierungsmitteln, die unter Umständen nötig seien und weniger bedenklich, als verdorbene Nahrungsmittel. Niemand könne behaupten,

daß Konservierungsmittel jemals soviel Schaden angerichtet haben wie verdorbene Nahrung, es sei kein Fall vorgekommen, in dem ein Mensch durch konservierte Nahrungsmittel geschädigt wäre. Der Kampf gegen die Konservierungsmittel beruhe nur auf theoretischer Erwägung. Wenn gesagt worden sei, daß jedes Konservierungsmittel die Fermente der Verdauung störte, so dürfe z. B. Salzsäure auch nicht in den Magen eingeführt werden. Dann müßte auch Essig gesundheitsschädlich sein, wie die Fruchtsäuren, die alle stärker sind als Salicylsäure. Statistisch sei nachzuweisen, daß die Staaten, in denen die Verwendung von Konservierungsmitteln verboten ist, eine größere Zahl von Todesfällen infolge von Verdauungsstörungen aufweisen, als diejenigen, in denen das Verbot nicht besteht. *G. Sonntag.*

Oskar Liebreich: Über Ausscheidung der Borsäure beim Menschen durch den Schweiß. (Therap. Monatsh. 1904, **18**, 416—418.) — Verf. hat beobachtet, daß bei 5 Personen, welche nach Einnahme von Borsäure Schwitzbäder genommen hatten, Borsäure mit dem Schweiß ausgeschieden wurde. Er führt aus dem Bericht von Wiley im Yearbook of the U. St. Dep. of Agric. 1903, 289—302, welcher einen kurzen Auszug aus dessen ausführlicher Abhandlung (Bull. No. 84 des Bureau of Chemistry 1904; vergl. **Z.** 1904, 8, 714) darstellt, einen Satz an, wonach beträchtliche Mengen von Borsäure im Schweiß gefunden wurden, und wendet sich daraufhin gegen E. Rost, welcher in einem in der physiologischen Gesellschaft 1902 gehaltenen Vortrag die Nieren als das einzig in Betracht zu ziehende Organ der Ausscheidung bezeichnet und die Ausscheidung der Borsäure durch den Schweiß unberücksichtigt gelassen habe. — [In dem genannten Vortrag (Verhandl. d. physiol. Ges. 1902/03, S. 37), sowie in den diesem zugrunde liegenden Arbeiten (**Z.** 1903, **5**, 678) ist die Ausscheidung der Borsäure mit dem Schweiß wohl erwähnt. — Wiley sagt in der ausführlichen Abhandlung, Borsäure und Borax würden fast vollständig durch die Nieren ausgeschieden, wahrscheinlich (probably) werde der größere Teil der nicht im Harn gefundenen Menge mit dem Schweiß ausgeschieden. Bei einem Versuch lieferte eine Person nach Einnahme von 3 g Borsäure innerhalb 24 Stunden bei zeitweise — unter kräftiger Körperbewegung an einem heißen Tage — sehr starkem Schwitzen zwar borsäurehaltigen Schweiß; die Menge der Borsäure war jedoch so gering, daß sie eine quantitative Bestimmung nicht mit Sicherheit zuließ. — Auch von Liebreich sind quantitative Bestimmungen der mit dem Schweiß ausgeschiedenen Borsäuremengen nicht ausgeführt worden. — Ref.]. *G. Sonntag.*

Neumann Wender: Flußsäure als Konservierungsmittel. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 857.) — Verf. teilt „zur Wahrung der Priorität“ mit, daß er bereits im Jahre 1895 bei der Redaktion der Chem.-Ztg. ein versiegeltes Schreiben hinterlegt habe, in welchem der Gedanke, Flußsäure zur Konservierung von Flüssigkeiten derart anzuwenden, daß die Flußsäure aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Calcium- oder Aluminiumchlorid wieder entfernt wird, ausgesprochen ist. *G. Sonntag.*

A. Seyewetz und **Gibello:** Über die Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren. (Bull. Soc. Chim. Paris 1904, [3] **31**, 691—694.) — Seyewetz hat früher gezeigt, daß die Menge Schwefelsäure, welche notwendig ist, um eine mit Phenolphtalein versetzte Lösung von Trioxymethylen und Schwefligsaurem Natrium zu entfärben, der vorhandenen Menge Trioxymethylen proportional ist. Die Reaktion verläuft aber nicht so einfach, wie Lemme (**Z.** 1904, **7**, 317) annimmt, sondern im Sinne der Gleichung:

$$6\,Na_2SO_3 + 2\,(HCOH)_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,(NaHSO_3)_3(HCOH)_3 + 3\,Na_2SO_4.$$

Formaldehyd und Schwefligsaures Natrium wirken erst auf Zusatz von Schwefelsäure aufeinander, indem die Doppelverbindung des Formaldehyds mit dem Bisulfit entsteht. Auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure wird die Lösung unter Entfärbung des Phenol-

phtaleins neutral. Zur schnellen Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren verfährt man nach dem Verf. wie folgt: Man versetzt 20 ccm einer etwa 20%-igen Natriumsulfitlösung mit 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung (2:1000), neutralisiert mit titrierter Schwefelsäure, fügt 0,5—0,7 g Trioxymethylen, bezw. die entsprechende Menge Formaldehyd hinzu und titriert mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der nach dem Zusatz des Formaldehyds wieder aufgetretenen Rotfärbung. Wesentlich für den glatten Verlauf der Reaktion ist ein Überschuß an Natriumsulfit und eine möglichst kleine Menge von Phenolphtalein. Das Verfahren gibt mit der Methode von Legler-Lösekann übereinstimmende Zahlen, ist aber viel einfacher und sicherer auszuführen als diese. *A. Hebebrand.*

H. Schlegel: Hydrin. (Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 45.) — Ein so bezeichnetes Konservierungsmittel bestand aus Benzoesäure, Milchzucker, Kochsalz und Natriumphosphat. *C. Mai.*

F. Schaffer: Konservierungsmittel. (Bericht des Kantons-Chemikers Bern 1904, 9—10.) — Ein als Konservierungsmittel für Trockenmilch bestimmtes weißes Pulver bestand aus Natriumbikarbonat und Benzoësäure. — Kölner Pökelsalz enthielt neben 62,89% Chlornatrium, Kalisalpeter, Rohrzucker und Natriumbenzoat. — Zeolith enthielt neben 60,58% Chlornatrium, Natriumfluorid, -phosphat, -acetat und Spuren Sulfate, Sand und Staub. *C. Mai.*

H. Kreis: Konservierungsmittel. (Bericht des Kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt 1904, 26 und 30.) — Macinato di Sansa, ein Konservierungsmittel für Viehfutter war Olivenkernmehl. — Ein Konservierungsmittel erwies sich als reines Natriumbenzoat. — Ein als Salpeter bezeichnetes Konservesalz enthielt 32% Kochsalz. *C. Mai.*

Trink- und Gebrauchswasser.

P. Laschtschenkow: Die Bedeutung des Eisenhydroxyds bei der Trinkwasserreinigung. (Westnik obscht. gigienyi 1904, **14**, 190—229.) — Die Stadt Charkow hat, wie noch mehrere andere Städte Rußlands, eine Centralwasserleitung, die von einer Aktiengesellschaft gebaut und in Betrieb gehalten wird. Das Wasser wird teils aus Quellen, teils aus artesischen Brunnen aus einer Tiefe von etwa 661 m unter einer mächtigen Kreideschicht genommen und hat, wie auch das Kiew'sche Grundwasser eine ähnliche Zusammensetzung, wie das Grundwasser der Norddeutschen Tiefebene. Das Wasser der artesischen Bohrlöcher weist einen unangenehmen Schwefelwasserstoffgeruch auf, enthält Ammoniak und Eisen in Mengen, die den zulässigen Höchstgehalt überschreiten (Ammoniak 0,6 mg und Eisen = 0,6 bis 0,64 mg Eisenoxyd im Liter), ist reich an Kohlensäure und sehr arm an Sauerstoff. Um das Wasser genießbar zu machen, wird es gelüftet und durch gewöhnliche englische, geschlossene Sandfilter gelassen: es wird auf die Filter geleitet durch Röhren, die durch die Sandschicht und das darüber stehende Wasser gehend, nur ein wenig über dem beständigen Wasserspiegel endigen, sodaß das herunter fließende Wasser kleine kräuselnde, sich über die ganze Wasserfläche erstreckende Wellen hervorruft. In Anbetracht der geringen Lüftung des Charkower Wassers glaubt Verf., das Ausfallen der Eisensalze nicht der Lüftung, sondern vielmehr dem Umstande zuschreiben zu können, daß das frische Eisenoxydulsalze enthaltende Wasser mit der die Filteroberfläche bedeckenden ziegelroten eisenhydroxydhaltigen Schlammschicht in Berührung kommt, wie auch Teufer dargetan hat, daß das Wasser zwecks Enteisenung gar nicht gelüftet, sondern nur mit Eisenhydroxyd in Berührung zu bringen ist. — Was das Verschwinden des Ammoniaks und Auftreten von Salpetersäure im Wasser betrifft, so hat Verf. durch Beobachtungen und Versuche dargetan, daß es durch einen

biologischen und nicht durch einen chemischen Prozeß hervorgerufen wird, wie es bisher angenommen worden ist. Ammoniak wurde kolorimetrisch mit dem Neßler'-schen Reagens, die Salpetrige Säure mit dem Reagens von Greß und die Salpetersäure nach Lajoux bestimmt. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse, daß das direkt aus den Röhren geschöpfte Wasser nur Ammoniak (0,6 mg in 1 l), das von den Filtern genommene Wasser etwas weniger Ammoniak, aber schon geringe Mengen von Salpetriger Säure und Salpetersäure, und das filtrierte Wasser nur ausschließlich Salpetersäure (1,2—1,5 mg in 1 l) enthält, kam Verf. zu der Ansicht, daß das Ammoniak, die Filter passierend, zuerst zu Salpetriger Säure und darauf zu Salpetersäure oxydiert wird, wobei ein geringer Teil des Ammoniakstickstoffes in Gasform entweicht. Da nämlich aus 0,6 mg Ammoniak nicht 1,2—1,5, sondern 1,9 mg Salpetersäure erhalten werden müßte, unterzog Verf. die von der rötlichen Filteroberfläche aufsteigenden Luftblasen einer Untersuchung und fand, daß dieselben 1,7 % Kohlensäure, 1,3 % Sauerstoff und 97 % Stickstoff enthalten. Verf. stellte nun mit artesischem, direkt aus den Röhren genommenem Wasser folgende Versuche an: Probe I blieb ohne jeglichen Zusatz und enthielt zu Anfang des Versuchs 0,6 mg Ammoniak in 1 l und keine Salpetrige Säure und Salpetersäure. Zur Probe II wurde von der Filteroberfläche genommener eisenhaltiger Schlamm hinzugefügt; zu Anfang des Versuches enthielt diese Probe 0,6 mg Ammoniak, Spuren von Salpetersäure und keine Salpetrige Säure. Probe III wurde ebenso wie Probe II behandelt, erhielt jedoch noch einen Zusatz von Chloroform und enthielt zu Anfang des Versuches auch 0,6 mg Ammoniak, Spuren von Salpetersäure und keine Salpetrige Säure. Die nach gleichen Zeiträumen vorgenommenen Prüfungen auf die genannten Bestandteile ergaben, daß noch nach 5 Tagen in Probe I und III der Ammoniakgehalt der anfängliche blieb und weder Salpetrige Säure noch Salpetersäure nachweisbar war. Wurde zur Probe III statt Chloroform eine andere desinfizierende Substanz gesetzt, wie z. B. Karbolsäure, Sublimat oder Formalin, so war das Ergebnis dasselbe. Die Untersuchungen der Probe II zeigte eine allmähliche Abnahme der Ammoniakmenge, eine dementsprechende Zunahme der Salpetersäure und Spuren von Salpetriger Säure, bis zuletzt nach 4 Tagen nur noch 1,4 mg Salpetersäure und kein Ammoniak und Salpetrige Säure nachweisbar waren. Analoge Versuche, die mit ammoniakfreiem Leitungswasser mit Zusatz von Eisenschlamm einerseits und Chlorammonium, Salpetrigsaurem Kalium oder faulender Eiweißlösung andererseits angestellt wurden, führten zu gleichen Ergebnissen, woraus folgt, daß die Umwandlung des Ammoniaks und der Salpetrigen Säuren zu Salpetersäure nicht dem Eisen, sondern den im eisenhaltigen Schlamm befindlichen nitrifizierenden Bakterien zuzuschreiben ist. — Um zu bestimmen, wie groß die Fähigkeit des Eisenschlammes im Zurückhalten der Bakterien ist, reicherte Verf. durch Hinzufügen von bakterienreicherem Wasser und Stehenlassen in einer Filterabteilung das gewöhnlich nur 2—3 Bakterien in 1 ccm enthaltende Wasser (der Eisenschlamm enthält viel mehr Bakterien) bis zu einem Bakteriengehalt von 14000—17000 in 1 ccm an und fand, daß bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 100 mm in der Stunde nur 0,2 % Bakterien, bei 190 mm 0,35 % und erst bei 320 mm 26 % Bakterien durch das Filter gehen. — Verf. konstruierte sich zwei kleine Sand-Filter in Zinkkästen, mit einer Oberfläche von 0,06 qm, von denen das eine (A) mit der Eisenschlamm-Filterhaut der Charkower englischen Filter, das andere (B) mit Flußschlamm, dem Lehm zugefügt war, bedeckt wurde. Filtriert wurde eine faulende Eiweißlösung, die im Liter 3,6 mg Ammoniak und keine Salpetrige Säure und Salpetersäure enthielt und eine Oxydierbarkeit von 5 mg Sauerstoff hatte. Im ganzen wurden 12 l genannter Flüssigkeit in Bearbeitung genommen. Nach 18-tägigem Filtrieren enthielt die durch das Filter A gelassene Flüssigkeit kein Ammoniak und keine Salpetrige Säure und 8,0 mg Salpetersäure, während die durch Filter B gegangene Flüssigkeit nach 14-tägigem Filtrieren nur Ammoniak 2,3 mg im Liter und keine Salpetrige

Säure und Salpetersäure enthielt. Verf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Das Vorkommen von Eisen und Schwefelwasserstoff in Wasser ist nicht in Zusammenhang zu bringen mit den eisernen Leitungsröhren. 2. Beim Befreien des Wassers von Schwefelwasserstoff und Eisen durch Lüftung und nachfolgende Filtration wird Ammoniak zu Salpetriger Säure oxydiert, welche teils zu Salpetersäure oxydiert, teils unter Stickstoffbildung reduziert wird. Die große Wirkung des in Wasser gelösten Eisens bei der Wasserreinigung ist eine dreifache: a) Das aus dem Wasser ausfallende Eisenoxydhydrat reißt mechanische Schwebestoffe einschließlich Bakterien mit nieder; b) das Eisenoxydhydrat trägt zum ferneren schnellen Ausfallen des gelösten Eisens bei und c) hilft das ausgefallene Eisen in hohem Maße beim Nitrifizieren der im Wasser befindlichen organischen Substanzen, durch Bildung einer eisenhaltigen schlammigen Filterhaut, in der die nitrifizierenden Bakterien die zu ihrer Tätigkeit günstigen Lebensbedingungen finden. — 3. Die künstliche Bereicherung des Wassers mit Eisen mit darauffolgender Lüftung und Filtration könnte zur Hebung der biologischen wie auch der mechanischen Eigenschaften der gewöhnlichen Sandfilter dienen. — 4. Auch die Wirkung der biologischen Abwasserreinigung könnte gesteigert werden durch vorherige Einwirkung von metallischem Eisen auf das Abwasser. *A. Rammul.*

H. Wichmann: Breyer'sches Ziegelmehlfilter, Modell 1903. (Allg. Zeitschr. Bierbr. u. Malzfabr. 1905, **32**, 334—338.) — Verf. führte mit diesem Filter, das ihm bei einigen Vorversuchen sehr günstige Resultate ergab, größere Filtrationsversuche aus, bei welchen die qualitative sowie quantitative Leistung möglichst genau festgestellt wurde. Hierbei wurde nicht bloß die Anfangs-, sondern auch die Dauerleistung in Betracht gezogen. Die Konstruktion dieses Filters ist sehr einfach, als Filtermaterial dient Ziegelmehl, das durch Pulverisieren in einer Kugelmühle hergestellt und durch Sieben in zwei Sorten verschiedener Korngröße geschieden wird, das fertiggestellte Filter zeigt im kleinen Maßstabe den Aufbau eines Sandfilters nach Piefke. Die Vorzüge des Breyer'schen Ziegelmehlfilters lassen sich kurz zusammenfassen: 1. Einfache Konstruktion. 2. Das Filtermaterial — Ziegelmehl — hat für Filtrationszwecke außerordentlich geeignete Beschaffenheit bezüglich Substanz und Form. 3. Das Filtermaterial kann leicht und billig allerorts verschafft werden. 4. Die qualitative Leistung ist vollkommen zufriedenstellend; größere Mikroben werden ganz zurückgehalten, Bakterien gehen nur in sehr geringer Menge durch das Filter. 5. Quantitative Leistung. Die absolute Leistung entspricht allen Anforderungen und kann, bezogen auf die benutzte Grundfläche, als bedeutend bezeichnet werden, die Dauerleistung ist sehr groß und stellt das Ziegelmehlfilter in die Reihe der besten Wasserfilter. 6. Infolge dieser großen Dauerleistung ist ein regelmäßiger Betrieb einer solchen Filteranlage gewährleistet. 7. Die Herstellung der Filterschichte erfolgt leicht, rasch und sicher, die Reinigung und Regenerierung des Filters ist sehr einfach. *J. Brand.*

G. T. Moore: Ein neues Verfahren zur Reinigung von Wasserversorgungsanlagen. (Amer. Journ. Pharm. 1904, **76**, 553—564.) — Viele Wasserversorgungsanlagen werden durch eine in ihnen üppig wuchernde Vegetation von Wasserpflanzen geradezu unbrauchbar gemacht. Es sind dies gewisse Algenarten, besonders blaugrüne, die ein ungemein übelriechendes und -schmeckendes Öl abscheiden, von welchem schon geringe Mengen genügen, um große Wassermassen ungenießbar zu machen. Alle Versuche, diese Algen unschädlich zu machen, schlugen bisher fehl. So ist der Abschluß des zum Gedeihen dieser Pflanzen notwendigen Lichtes durch Bedeckung der Reservoire meistens wegen der Kosten unausführbar; die Filtration bietet nicht nur keinen Schutz, sondern gibt dem Wasser sogar Gelegenheit durch Aufnahme von Salzen aus der Filterschicht der Lebenstätigkeit der Algen günstige Bedingungen zuzuführen. Das ebenfalls vorgeschlagene Einpumpen von Luft in das

Wasser wirkt auf viele der einzelligen Algen geradezu fördernd u. s. w. Seine Versuche führten den Verf. nun zu der Beobachtung, daß nichts auf diese Algen eine so toxische Wirkung ausübt, wie gewisse Schwermetalle, selbst in ungeheurer Verdünnung. Besonders erfolgreich erwies sich Kupfersulfat, welches in einer Verdünnung von 1 : 50 000 000 in kurzer Zeit das Wachstum der größten Algenmassen vernichtete. Allerdings kann ein bestimmter Verdünnungsgrad für alle Fälle nicht aufgestellt werden, da die toxische Wirkung auf die einzelnen Arten sehr verschieden ist; indessen ist in allen Fällen die Verdünnung eine so große, daß sie die Anwendung des Kupfersulfats für die Praxis brauchbar macht. Verf. beschreibt einige charakteristische Fälle; in allen verschwand nach 3—5 Tagen der penetrante Geruch und Geschmack des Wassers, letzteres wurde klar, nahm seine natürliche Farbe wieder an, und seit jener Behandlung (1—1 ½ Jahre zurückliegend) wurden die früheren Mißstände nicht wieder wahrgenommen. In den hier in Frage kommenden Verdünnungen ist das Kupfersulfat für den Menschen vollkommen unschädlich. Überhaupt ist ja durch die Arbeiten neuerer Forscher die Giftigkeit des Kupfers sehr in Frage gestellt, so existiert kein authentisch sicher nachgewiesener Fall von Kupfervergiftung. Hier aber kommt das Kupfersalz in enormen Verdünnungen zur Anwendung und verschwindet bald ganz aus dem Wasser, abgesehen davon, daß etwa 10 % sofort durch die Algen absorbiert und ausgeschieden werden. Wie weitere Versuche erwiesen, ist das Kupfersulfat auch ein sehr wirksames Desinfiziens gegen Typhus- und Cholera-Bacillen. Allerdings darf hier die Verdünnung nicht so stark sein wie bei den Algen, sie ist aber immer noch groß genug, um die menschliche Gesundheit nicht zu schädigen. Jedenfalls ist der Gebrauch des Kupfersulfates da zu empfehlen, wo die Errichtung einer guten Filtrieranlage aus irgendwelchen Gründen nicht möglich ist. Es ist bemerkenswert, daß die Wirkung des Kupfers gegen Cholera schon längst bekannt und erprobt ist; so ist in manchen Gegenden schon seit Jahrhunderten die Verwendung von Wasserbehältern aus Kupfer als Schutz gegen Cholera in Gebrauch, Kupferarbeiter gelten im Volksmunde als gefeit gegen diese Krankheit, in Indianapolis wurde vor Jahren schon die Cholera mit Kupfersulfat erfolgreich bekämpft u. s. w. Die bakterizide Wirkung von Kupfer im Wasser ist 100-mal stärker als die von Karbolsäure, 15—20-mal stärker als die von Formaldehyd, kurz es ist kein gegen Bakterien so wirksames und zugleich für den Menschen so harmloses Mittel bekannt, wie das Kupfer. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß die in der Praxis zur Abtötung von Algen und Bakterien in Wasserversorgungsanlagen benötigte Kupfermenge stets hinter der zu den Versuchen im kleinen und im Laboratorium angewendeten zurückbleibt.

C. A. Neufeld.

Henry Kraemer: Die Behandlung von Wasser mit Kupfer. (Amer. Journ. Pharm. 1904, **76**, 574—579.) — Moore und Kellermann haben schon darauf hingewiesen, daß Kupfer das einzig wirksame Mittel zur Entfernung von Algen aus Wasser in Reservoiren ist, und daß dadurch höhere Pflanzen und Tiere nicht geschädigt werden. Die Tatsache, daß so winzig kleine Mengen wie 1 Teil Kupfersulfat auf 1 000 000, ja sogar auf 50 000 000 Teile Wasser, genügen, um die einzelligen Algen zu töten, ohne die höheren Organismen zu beeinflussen, schreibt Verf. — abgesehen von Idiosynkrasien — dem Umstande zu, daß bei den Algen das ganze Individuum in der einen Zelle zusammengefaßt ist, welche die vegetativen und reproduktiven Funktionen ausübt, und daß daher durch den Gehalt des sie umgebenden Wassers an Kupfersulfat das ganze Leben der Pflanze berührt und toxisch beeinflußt wird. Bei den höheren Pflanzen hingegen werden höchstens einige von den vielen Zellen zerstört, ohne daß der Gesamtorganismus wesentlich leidet. Diese Erklärung paßt auch für andere einzellige Organismen, wie Bakterien; Moore hat nachgewiesen, daß in einer Kupfersulfatlösung von 1 : 100 000 Typhus- und Cholera-Bacillen in 3—4 Stunden absterben. Die Unschädlichkeit derartig geringer Kupfer-

mengen für die menschliche Gesundheit ist längst nachgewiesen. Um den Wirkungswert des Kupfersulfates auf Mikroorganismen festzustellen, ließ Verf. solches in einer Lösung von 1 : 100 000 und von 1 : 1 000 000 Teilen 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur einwirken. Im ersteren Falle wurden 99 %, im zweiten 90 % der gesamten vorhandenen Organismen getötet. Zu den Versuchen mit metallischem Kupfer verwendete er dieses in Form dünnen Kupferbleches, und zwar etwa 15 qcm auf je 1000 ccm Wasser. Die Einwirkung geschah bei 35—37° C. Schon nach vier Stunden waren Intestinal-Bakterien, wie B. coli und Typhus vollständig vernichtet. Verf. gelangt zu dem Schluß, daß die Wirkung von kolloidalem Kupfer und von Kupfersulfat bei der Reinigung von Trinkwasser in quantitativer Beziehung derjenigen der Filtration gleichkommt, nur werden hier die Organismen alle getötet. Für die Behandlung des Trinkwassers im Haushalt empfiehlt es sich, dasselbe mit Kupferblechstreifen über Nacht oder 6—8 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, und dann das Kupfer herauszunehmen. *C. A. Neufeld.*

B. J. Slowzow: Zur Frage der chemischen Reinigung des Wassers. (Wojenno medizinski journal 1904, **82**, I, 650; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 237.) — Verf. schlägt Königswasser zur Sterilisierung des Wassers vor. Es erwies sich, daß Typhusbacillen und Staphylokokken in Wasser von 0,07—0,08 % Säure bereits abgetötet werden, sogar in Wasser, welches 0,1 % organische Substanz enthält. Der Zusatz von Spuren Eisenchlorür erhöht die Wirkung der Säure oder macht eine geringere Menge Säure gleich wirksam. Wird das Königswasser mit Soda wieder neutralisiert, so erhält das Wasser nur einen leicht salzigen, aber nicht unangenehmen Nachgeschmack. Da wo sich das Wasser nicht anders reinigen läßt, ist dieses Verfahren anwendbar. Demnach muß die nötige Menge Säure zugesetzt und nach gewisser Einwirkungszeit mit Soda neutralisiert werden. Auf 1 Wedro (= 12 l) sind zum Abtöten von Typhus 4,2 g wasserfreie Salzsäure und 4,2 g wasserfreie Salpetersäure anzuwenden und hernach 19,2 g krystallisierte Soda, oder bei Gegenwart von Eisenchlorür noch weniger. In 1000 l Wasser würden enthalten sein: 1400 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,12; 540 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 und 1600 g Soda oder 2,5 g Eisenchlorür, 1000 g Salzsäure, 390 g Salpetersäure und 850 g Soda.
C. A. Neufeld.

Carles: Die sogenannten unbestimmten Mineralwässer. (Répert. Pharm. 1904, **60**, 385—387.) — Der geringe Gehalt der sogen. unbestimmten oder indifferenten Mineralwässer an Mineralbestandteilen machte die Ursache von deren Wirkung bisher rätselhaft und geradezu unerklärlich. Andererseits ist diese Wirkung unbestritten vorhanden und oft seit Jahrhunderten schon bekannt. Erst die Untersuchungen von Curie und Laborde (Compt. rend. 1904) brachten die Aufklärung. Diese Forscher stellten fest, daß in jenen Wässern radioaktive Gase gelöst sind; diese Erscheinung zeigten die bekannten Thermalwässer von Bad Gastein, Plombières Bain-les-Bains, Luxeuil und Néris. Alle diese Wässer sind bekannt wegen ihrer beruhigenden Wirkung auf das Nervensystem und auf den gesamten Stoffwechsel. Andere Thermen, wie die von Royat und Châtelguyon, die reich an Salzen sind, enthalten solche radioaktive Gase nicht. In den erstgenannten Mineralwässern ist nun aber nicht etwa ein Radiumsalz gelöst enthalten, sondern die Radioaktivität beruht auf der Emanation des im Boden vorhandenen Radiums. Hieraus erklärt sich auch die längst bekannte Tatsache, daß die spezifische Wirkung jener Wässer nach dem Abfüllen derselben in Flaschen u. s. w. allmählich aufhört, und daß diese Thermalwässer nur frisch an der Quelle ihren Wert besitzen. *C. A. Neufeld.*

R. J. Strutt: Radioaktivität gewisser Mineralien und Mineralwässer. (Proc. Roy. Soc. London 1904, **73**, 191—197.) — Verf. hat außer zahlreichen Mineralien auch eine kleine Probe eines Niederschlages, der sich aus dem

heißen Wasser des „Königs-Brunnen" in Bath abgesetzt hatte, auf seine Radioaktivität untersucht und dabei gefunden, daß der Niederschlag ohne Erhitzung Radium-Emanation zeigte. Niederschläge aus demselben Wasser, die sich in Rohren und Behältern abgesetzt hatten, zeigten sich weniger aktiv als der in der Nähe der Quelle gesammelte. Das gleiche Verhalten zeigten auch die Niederschläge aus dem Wasser anderer heißer Quellen in Bath. Auch ein Abdampfungsrückstand des Wassers in Bath, sowie ein aus dem Wasser der heißen Quellen in Buxton gesammelter Niederschlag zeigten sich radioaktiv und zwar waren die Emanationen auch hier in allen Fällen auf Radium zurückzuführen, wie sich aus der Größe der Abnahme der Emanation ergab. — Die Anwesenheit von Radium in dem Wasser von Bath und in den Niederschlägen bietet noch besonderes Interesse wegen des Auftretens von Helium in dem Gas, welches aus dem Brunnen aufsteigt. Es kann hiernach kaum bezweifelt werden, daß das Helium demselben Vorrat von Radium entstammt, der das Wasser damit versorgt. — Zum Schluß macht Verfasser noch einige interessante Angaben über die Mengen Radium und Helium, die jährlich von den Quellen in Bath geliefert werden. Danach ist die jährliche Menge des von den Quellen gelieferten Salzes bezw. sein Volumen äquivalent einer Säule von 9 Fuß Durchmesser und 140 Fuß Höhe, deren Gewicht (bei Annahme eines spez. Gew. von 2) 500000 kg betragen würde. Da die Emanation dieses Salzes nun etwa $^1/_{1500}$ derjenigen des Samarskites beträgt, so ergibt sich, wenn man annimmt, dass der Samarskit $^1/_{1000000}$ Teil Radium enthält, daß der Brunnen im Jahre etwa $^1/_3$ g Radium liefert. — Das Gasvolumen, welches der Brunnen ausstößt, beträgt 100 Kubikfuß im Tage. Etwa $^1/_{1000}$ davon ist Helium, woraus sich auf das Jahr berechnet eine Heliummenge von 1000 l ergibt.

A. Oelker.

E. Ruppin: Über die Oxydierbarkeit des Meerwassers durch Kaliumpermanganat. (Conseil permanent internat. pour l'exploration de la mer No. 20; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 385.) — Vergl. Z. 1904, 8, 418.

E. Raben: Über quantitative Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwassser. (Wissensch. Meeresunters. Abt. Kiel 1904, [N.F.] 8, 83; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 322.)

W. A. Arnoldow: Über die Nichtanwendbarkeit der hygienischen Normen für Trinkwasser in einigen Orten des Rayons am Kaspischen Meer. (Westnik obschtsch. gigieni 1904, 482; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 259.)

W. Hoffmann: Untersuchungen über die Lebensdauer von Typhusbazillen in Aquariumwasser. (Arch. Hyg. 1905, **52**, 208—217.)

Jos. Haidenthaler, E. Ludwig und **Th. Panzer:** Über die Jodquellen in Bad-Hall. (Wiener klin. Wochenschr. 1904, **17**, 1079; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 344.)

E. Lühder: Die vom 1. Januar bis 1. Juli 1904 untersuchten Brauerei-Wässer. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 751—752.)

Abwasser.

C. Weigelt: Beiträge zur Lehre von den Abwässern II. Kleine Mitteilungen. — 3. Der Sauerstoffgehalt natürlichen Wassers unter dem Einfluß von eisenoxydulhaltigen industriellen Abwässern. (Chem. Industrie 1904, **27**, 514—515). — Gelegentlich eines Umbaues der Abwasserreinigungsanlage eines an einem mäßig schiffbaren Flusse des rheinisch-westfälischen Industriegebiets liegenden Eisenwerks hat Verfasser durch Sauerstoffbestimmungen festgestellt, ob und inwieweit etwa eine Sauerstoff absorbierende Wirkung der eisenoxydulhaltigen Abflüsse bemerkbar sei. — Die Proben wurden einerseits aus dem sogenannten Kolk entnommen, einer $^3/_4$ Morgen großen toten Ausbuchtung des Flusses, in welchen die Abwässer zunächst gelangten, andererseits aus

dem Fluß in geeigneten Abständen stromabwärts vom Einlauf in den Kolk. Das Ergebnis der Sauerstoffbestimmungen, die nach dem Winkler'schen Verfahren ausgeführt wurden, war folgendes:

Art und Zeit der Entnahme	Vormittags	Nachmittags
I. Innerhalb des Kolkes	0	0
II. 40 m unterhalb des Einflusses in den Fluß	0,07 ccm	0,18 ccm
III. desgl. 150 m (im strömenden Wasser) . .	5,20 „	5,52 „
IV. desgl. 260 „	5,60 „	5,31 „
V. desgl. 370 „	5,61 „	5,32 „
VI. desgl. 475 „	5,31 „	5,65 „

Die gefundenen Sauerstoffwerte zeigen, daß unter dem Einfluß der vorhandenen Eisenoxydulsalze tatsächlich im Kolk eine völlige Sauerstoffleere eintritt, und daß unmittelbar im Mischungsgebiet des Flußwassers mit dem Kolkwasser eine fischereilich noch schädliche Sauerstoffarmut festgestellt werden konnte, daß aber schon 100 m abwärts des Einlaufs der Abwässer in den Fluß der normale Sauerstoffgehalt wieder erreicht wurde. Da täglich etwa 500 kg Eisen als lösliches Eisenoxydulsalz in den Kolk gelangten, so war dieses Ergebnis als außerordentlich günstig zu bezeichnen, und man ersieht daraus, daß eine Beseitigung des gelösten Eisens lediglich durch Herbeiführung einer gleichmäßigen Mischung und gleichmäßigen Ablaufs der Abwässer ohne große Schwierigkeiten bewirkt werden konnte. *A. Celker.*

A. J. J. Vandevelde: Über die Selbstreinigung des Flußwassers. (Chemisch Weekblad 1904, 1, 461—466.) — Durch die Entwickelung der Industrie tritt die Frage stets mehr in den Vordergrund: Auf welche Weise kann man ohne der Industrie Schaden zuzufügen, der Verunreinigung der Flüsse durch das Abwasser der Fabriken entgegentreten? In Flandern sind die Zustände sehr ungünstig, weil die meisten Städte, namentlich Robaais-Tourconje, Gent u. s. w. dem Fluße (Schelde) sehr große Mengen Abwasser zuführen. Die Schelde wird hauptsächlich verunreinigt durch den Spierebeek, welcher das Abwasser zahlloser Wollwäschereien aus den obengenannten Städten aufnimmt. Verf. gibt als durchschnittliche Zusammensetzung dieses Wassers an: Organische Stoffe 1,817 g, anorganische Stoffe 1,980 g im Liter. Der Spierebeek nimmt jede Stunde 3000 cbm Abwasser auf. Durch das Centrifugieren des Wassers des Spierebeeks erhält man einen schwarzen übelriechenden Schlamm, welcher ungefähr 3,5 Vol.-% beträgt. Demzufolge empfängt die Schelde jede Stunde etwa 110 cbm dieses Schlammes. Oberhalb der Ausmündung des Spierebeeks hat das Scheldewasser (in dem sich viele Pflanzen und Fische befinden) die Zusammensetzung I. 1 km unterhalb der Mündung des Spierbeeks ist das Wasser trübe und übelriechend; die Zusammensetzung ist die unter II. 27 km weiter unterhalb — die Stromgeschwindigkeit ist auf dieser Strecke 50 m in der Minute — findet man die Zusammensetzung III.

	1 Liter Wasser enthält		
	Trockenrückstand	Asche	Organische Stoffe (mit $KMnO_4$ bestimmt)
I	0,470 g	0,280 g	0,090 g
II	0,620 „	0,410 „	0,255 „
III	0,540 „	0,410 „	0,225 „

Aus diesen Zahlen geht folgendes hervor: Das Wasser hat sich ungeachtet der bedeutenden Stromgeschwindigkeit teilweise selbst gereinigt; die Abnahme des Trockenrückstandes beträgt 13 %, die der organischen Bestandteile 11 %. In der Stadt Gent teilt sich die Schelde in eine große Anzahl Kanäle. Hierdurch wird die Stromgeschwindigkeit gering, der Schlamm kann sich absetzen und die Bakterien sind im-

stande ihre wichtige Arbeit zu verrichten, was aber in hygienischer Beziehung sehr nachteilig ist. Dieser Übelstand, welchen man in vielen Städten antrifft wird oft noch verschlimmert durch die Kanalisierung der Ströme zugunsten der Schifffahrt, wodurch die Selbstreinigung außerhalb der Städte unmöglich wird. Die Hygiene fordert aber, daß die Stromgeschwindigkeit in den Städten so groß wie möglich sei, damit die Selbstreinigung sich im freien Felde vollziehe. Dazu muß der Strom oberhalb der Stelle, wo das Abwasser eintritt, abgedämmt und ein Kanal gegraben werden, zur Leitung von reinem Wasser und zum Dienste der Schifffahrt. Das alte Strombett fungiert als Fäulnisbecken des Abwassers. Ist die Reinigung vollzogen, so wird das Wasser mit dem Wasser des Kanales wieder zusammengebracht. *J. G. Masehhaupt.*

K. Thumm: Augenblicklicher Stand der Abwasserreinigung nach dem sogenannten biologischen Verfahren. (Mitteil. d. deutsch. Landwirtschaftsgesellschaft 1905, Stück 23, Sonderabzug.) — Verf. bespricht das biologische Abwasserreinigungsverfahren in bezug auf seinen Wert als Reinigungsmethode, auf seine Leistungsfähigkeit, seine Anwendbarkeit, die Art seiner Anlage und seiner Bau- und Betriebskosten. Auf Grund der in England gemachten Erfahrungen warnt er davor, bei den Betriebskosten mit so niederen Werten zu rechnen, als man zur Zeit in Deutschland noch glaubt annehmen zu dürfen, wenn man durch eine biologische Reinigungsanlage wirklich Erfolge erzielen will. Vor allem hüte man sich, aus Werten, welche aus den ersten Betriebsjahren stammen, Schlüsse für die Zukunft, d. h. auf die wirklichen Betriebskosten ziehen zu wollen. Für die Bau- und Betriebskosten, welche für das biologische Verfahren aufzuwenden sind, gilt dasselbe wie für das Verfahren selbst: Ebensowenig, wie das biologische Verfahren als Universalmittel für die Reinigung städtischer und industrieller Abwässer angesehen werden darf, gegenüber dem alle anderen Verfahren weit zurückzutreten haben, geradeso ungerechtfertigt ist die Annahme, das biologische Verfahren sei billiger noch als die sogenannten mechanischen Verfahren. Das biologische Verfahren hat zweifellos viele Vorzüge und ist unter gewissen Voraussetzungen eine vollwertige Reinigungsmethode sowohl für kleinere wie größere Abwassermengen; die Methode ist bei richtiger Anwendung aber teuer, d. h. teurer, als man zur Zeit vielfach annimmt, und zwar nicht allein hinsichtlich der Anlagekosten, sondern auch in betreff der laufenden Ausgaben, der Betriebskosten. In Fällen, in denen man sowohl Rieseln wie auch das biologische Verfahren zur Reinigung der Abwässer anwenden kann, ist nach dem heutigen Stande von Wissenschaft, Technik und praktischer Erfahrung der Rieselung sowohl hinsichtlich der Betriebssicherheit und des bewirkten Reinheitsgrades, als auch von finanziellen Erwägungen aus vor dem künstlichen biologischen Verfahren der Vorzug zu geben. Es ist möglich, daß sich dieses Verhältnis bei der weiteren Entwickelung zugunsten des biologischen Verfahrens verschieben kann; in welchem Maße, kann heute aber natürlich noch nicht gesagt werden. *C. A. Neufeld.*

Rosenthal: Über die chemische Zusammensetzung und Reinigung der Schwelereiabwässer. (Braunkohle 1903, 2, 567; Chem.-Ztg. 1904, 28, Rep. 29.) — Nach den Untersuchungen des Verf.'s enthält das Schwelwasser 1. neutrale Körper: Alkohole, Aldehyde, Ketone und Nitrile; 2. saure Körper: die Reihe der Homologen von Essigsäure bis Undekylsäure, ebenso ungesättigte Fettsäuren; Phenole, besonders mehrwertige, und davon namentlich Brenzkatechin. Von anorganischen Säuren kommen vor Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure und Kohlensäure. Cyan- und Rhodanverbindungen fehlen. 3. Basische Körper, vor allem Ammoniak und Pyridin, nebst seinen Homologen. — Die Mengen der im Schwelwasser enthaltenen Bestandteile sind sehr gering; so lieferten 50000 l Schwelwasser nur etwa 10 l neutrale Körper, aus denen 0,5 g Aldehydammoniak gewonnen wurde. Fettsäuren, gesättigte wie ungesättigte, dürften nicht mehr als 0,1 ‰, Ammoniak etwa 0,7 ‰

vorhanden sein. Neutrale wie basische Körper sind ihrer geringen Menge wegen als vollkommen unschädlich für Pflanzen und Tiere anzusehen, und wünschenswert könnte höchstens eine Entfernung der Phenole und des Schwefelwasserstoffs vor dem Einleiten der Schwelwässer in die Flußläufe erscheinen. Außerdem enthält das Schwelwasser, suspendiert und gelöst, noch geringe Teermengen, die sich nach und nach beim Verdunsten des Wassers oder auch schon bei seiner innigen Berührung mit Luft abscheiden. In letzterem Falle wird zugleich eine Oxydation der mehrwertigen Phenole herbeigeführt, die in dem schwach alkalisch reagierenden Schwelwasser ziemlich schnell von statten geht. Dioxybenzole wie Schwefelwasserstoff ließen sich wohl durch Bleisalze niederschlagen, aber abgesehen von den erheblichen Kosten der Methode dürfte die — wenn auch geringe — Löslichkeit der Bleiphenolate wegen der Giftigkeit der Bleisalze diesen Weg von selbst verbieten, zumal der Geruch des Schwelwassers auch hierbei nicht verschwindet. Eisenoxydulsalze entfernen in der schwach alkalischen Lösung wohl den Schwefelwasserstoff, geben aber mit den Phenolen tintenartige Färbungen. Nach Böttingers Verfahren das Brenzkatechin mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium abzuscheiden, ist wegen der geringen Konzentration, in der es vorhanden ist, nicht angängig. Eine Reinigung mit Permanganat nach dem Ansäuren würde viel zu teuer zu stehen kommen (1 cbm Schwelwasser etwa 8 Mk.). Chlor und Brom zur Reinigung zu verwenden, ist sowohl wegen der hohen Kosten, wie auch wegen der entstehenden riechenden Substitutions- und Additionsprodukte ausgeschlossen; ähnlich hoch sind die Kosten für Ozon. Ein praktisches Verfahren zur Reinigung des Schwelwassers durch Chemikalien ist also zurzeit nicht bekannt, und die bisherige, mehr oder minder mechanische Unschädlichmachung der Abwässer bleibt der einzige Weg. *C. A. Neufeld.*

Niederstadt: Das Elbwasser, seine Verunreinigung und Abhilfsmaßregeln. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1937—1940.)

Drenckmann: Zuckernachweis im Kondenswasser. (Deutsch. Zuckerind. 1904, **28**, 709; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 116.)

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Schweiz. Kanton Unterwalden. Medizinalgesetz. Vom 5. Oktober 1904. (San.-demogr. Wchbull. d. Schweiz 1905 S. 10.) (Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 496.)

I. Die öffentliche Gesundheitspflege.

Art. 1. Die öffentliche Gesundheitspflege hat zum Zwecke, den Gesundheitszustand des Volkes zu heben, gesundheitsschädliche Einflüsse zu beseitigen und durch die Lebensmittelpolizei den Verkehr mit ungesunden und unreellen Nahrungs- und Genußmitteln zu bekämpfen.

Art. 2. Zu diesem Behufe werden der öffentlichen Kontrolle unterstellt:

a) Die Lebensmittel.
b) Schlachthäuser, Wurstereien und Fleischverkaufslokale.
c) Trinkwasser, Brunnen und Gewässer.
d) Wohnungen, Wirtschaften, Ställe.
e) Senkgruben, Düngerstätten und Abfuhr der Exkremente.
f) Schul-, Armen- und Waisenhäuser, sowie öffentliche und private Kranken- und Heilanstalten.
g) Maßregeln gegen epidemische Krankheiten.
h) Gewerbe und Hantierungen, soweit sie gesundheitsschädlich zu wirken geeignet sind.
i) Leichentransport und Begräbnisordnung.
k) Alle weiteren Angelegenheiten, die für die Gesundheit des Volkes von Bedeutung sind.

Art. 3. Die Gesundheits- und Lebensmittelpolizei wird ausgeübt auf Grund der bezüglichen eidgenössischen Gesetze, Verordnungen und Erlasse, sowie nach Maßgabe der einschlägigen kantonalen Gesetzesbestimmungen. Die einzelnen Zweige derselben werden auf dem Verordnungswege geregelt.

II. Medizinalwesen.

Art. 4. Das Medizinalwesen umfaßt die Vorschriften, betreffend die Ärzte, Apotheker, Zahnärzte, Tierärzte, Hebammen und solche Personen, welche sich mit einzelnen Kuren oder Verrichtungen abgeben. Die Ausübung dieser Berufsarten ist nur denjenigen Personen gestattet, welche hierzu die gesetzliche Berechtigung erlangt haben.

Art. 5. Zur Ausübung ihres Berufes als Ärzte, Apotheker, Zahnärzte und Tierärzte sind nur diejenigen Personen befugt, welche schon vor Erlaß dieses Gesetzes zur Praxis berechtigt waren, ohne darüber sich ausweisen zu können, daß sie den von der Bundesgesetzgebung, betreffend Freizügigkeit des Medizinalpersonals aufgestellten Erfordernissen Genüge leisten.

Art. 6. Für die Hebammen ist ein kantonales Patent erforderlich.

Art. 7. An Personen, welche sich nur mit einzelnen Kuren oder Verrichtungen befassen (Masseurs, Hühneraugenoperateurs etc.) kann der Sanitätsrat nach Gutfinden die Erlaubnis zur Ausübung ihres Berufes auf bestimmte Zeit erteilen, dieselbe jedoch jederzeit wieder zurückziehen.

Art. 8. Die einzelnen Gebiete des Medizinal- und Veterinärsanitätswesens werden des näheren auf dem Verordnungswege geregelt.

III. Sanitätsbehörden.

Art. 9. Die Sanitätsbehörden sind:

a) Der Regierungsrat, b) der Sanitätsrat, c) die Gerichtsärzte, d) der Kantonstierarzt, e) die Gemeinderäte und Ortsgesundheitskommissionen.

A. Regierungsrat.

Art. 10. Die oberste Leitung des Sanitätswesens steht dem Regierungsrate zu. Auf Vorschlag des Sanitätsrates erläßt derselbe an Hand der einschlägigen Bundesgesetze, der eidgenössischen Verordnungen und der kantonalen Gesetze die zweckdienlichen Reglemente und Instruktionen für die einzelnen Gebiete des Sanitätswesens. Der Regierungsrat kann auf Antrag des Sanitätsrates Sanitätsorgane und Medizinalpersonen, welche sich in Ausübung ihres Amtes und Berufes grober Pflichtverletzung schuldig machen, bis zum Bestand eines rechtskräftigen gerichtlichen Urteils suspendieren.

B. Sanitätsrat.

Art. 11. Der Sanitätsrat besorgt die Leitung und Aufsicht über das gesamte Gesundheitswesen.

Art. 12. Der Sanitätsrat besteht, unter dem Präsidium des Polizeidirektors, aus 6 Mitgliedern und 2 Suppleanten, die vom Landrate aus den in Art. 5 genannten, patentierten Medizinalpersonen auf eine dreijährige Amtsdauer ernannt werden. Der Vizepräsident und der Aktuar werden vom Sanitätsrate aus seiner Mitte gewählt.

Art. 13. Der Sanitätsrat besammelt sich, so oft es der Präsident für notwendig erachtet, oder 2 Mitglieder desselben es verlangen. In Fällen, wo es sich um das Veterinärsanitätswesen handelt, soll seinen Sitzungen der Kantonstierarzt mit Stimmberechtigung beiwohnen.

Art. 14. Dem Sanitätsrate kommen folgende Aufgaben zu:

a) Er entwirft oder begutachtet zu Handen des Regierungsrates die Gesetze und Verordnungen, welche die Handhabung der öffentlichen Gesundheitspflege und des Medizinalwesens betreffen.

b) Er führt die Aufsicht über alle Medizinalpersonen des Kantons und prüft die Ausweise der neueintretenden Ärzte, Apotheker, Zahnärzte und Tierärzte.

c) Er überwacht die Amtstätigkeit der Gerichtsärzte, des Kantonstierarztes und der Ortsgesundheitskommissionen.

d) Er führt in sanitarischer Hinsicht die Oberaufsicht über Schul- und Weisenhäuser, sowie über öffentliche und private Kranken- und Heilanstalten.

e) Er besorgt die Patentierung der Hebammen auf Grund der bestehenden Verordnung, unter Anzeige an den Regierungsrat.

f) Er überwacht alle Maßregeln gegen epidemische Krankheiten und die Handhabung bestehender, das gesamte Medizinalwesen beschlagender Gesetze und Verordnungen.

g) Er besorgt die Abfassung gerichtlicher Obergutachten.

h) Er ernennt die allfälligen Referenten zu den Verhandlungen des Regierungsrates.

Art. 15. In dringenden Fällen kann der Sanitätsratspräsident von sich aus Verfügungen erlassen, unter späterer Mitteilung an den Sanitätsrat.

C. Gerichtsärzte.

Art. 16. Alle gerichtsärztlichen Funktionen, wie Gutachten, amtliche Obduktionen etc. besorgen die Gerichtsärzte. Bei Obduktionen und wichtigeren gerichtlich-medizinischen Untersuchungen haben 2 Gerichtsärzte zu funktionieren.
Art. 17. Aus den Ärzten des Kantons ernennt der Landrat auf eine Amtsdauer von drei Jahren drei Gerichtsärzte.
Art. 18. Die Gerichtsärzte haben jeden von der zuständigen Behörde erteilten Auftrag gewissenhaft auszuführen und werden deshalb in besondern Eid und Pflicht genommen.

D. Kantonstierarzt.

Art. 19. Der Landrat wählt auf die Dauer von drei Jahren aus den patentierten Tierärzten des Kantons einen Kantonstierarzt.
Art. 20. Derselbe steht unmittelbar unter dem Regierungsrate und dem Sanitätsrate und hat folgende Obliegenheiten:
a) Er hat alle vom Regierungsrate und Sanitätsrate erteilten Anordnungen gewissenhaft zu erfüllen.
b) Von dem Auftreten seuchenartiger Krankheiten unter dem Vieh hat er unverzüglich dem Präsidenten der betreffenden Gemeinde Kenntnis zu geben und mit demselben die vorläufigen Verfügungen zu treffen, unter sofortiger Benachrichtigung des Sanitätspräsidenten.
c) Er überwacht im Vereine mit dem Gemeinderate die Bekämpfung der Tierseuchen, in Ausführung der Weisungen des Sanitätsrates und Regierungsrates und der eidgenössischen Gesetze, Verordnungen und Erlasse, betreffend polizeiliche Maßnahmen gegen Viehseuchen.
Der Sanitätsrat kann dem Kantonstierarzt, wenn nötig, einen Adjunkten beigeben.
d) Dem Kantonstierarzte sind sämtliche mit der Tierarzneikunde beschäftigten Personen des Kantons unterstellt und haben ihm das Auftreten von Viehseuchen zu melden.

E. Gemeinderäte und Ortsgesundheitskommissionen.

Art. 21. Die Handhabung der öffentlichen Gesundheits-, Lebensmittel- und Veterinärpolizei in der Gemeinde ist in erster Linie Sache des Gemeinderates.
Art. 22. In jeder Gemeinde wählt der Gemeinderat eine Ortsgesundheitskommission von mindestens 3 Mitgliedern und zwar mindestens eines derselben aus seiner Mitte, die übrigen frei aus sämtlichen Gemeindebewohnern.
Art. 23. Die Ortsgesundheitskommission wählt ihren Präsidenten und Aktuar selbst. Als Organ des Gemeinderates besorgt sie die öffentliche Gesundheitspflege mit Inbegriff der Lebensmittelpolizei, in Ausführung bestehender oder noch weiter zu erlassender Verordnungen.
Art. 24. Die Aufgabe der Ortsgesundheitskommissionen besteht in der Kontrolle der sub Art. 2 Litt. a—k aufgeführten Pflichten.
Art. 25. Gegen Verfügungen des Gemeinderates kann innert 8 Tagen nach erhaltener Anzeige, ohne Suspensivrecht, an den Regierungsrat rekurriert werden.

IV. Allgemeines.

Art. 26. Für ihre Verrichtungen (Sitzungen) beziehen die Mitglieder des Sanitätsrates gemäß Besoldungsgesetz die Kommissionalgebühren. Das Aktuariat kann für seine besondere Mühewaltung billige Rechnung stellen.
Art. 27. Die Gerichtsärzte und der Kantonstierarzt beziehen für ihre amtlichen Verrichtungen den durch Gesetz oder Verordnung bestimmten Gehalt.
Art. 28. Die Entschädigung der Gesundheitskommissionen ist Sache der Gemeinden.
Art. 29. Zuwiderhandlungen gegen die Gesetze und Verordnungen, sowie gegen die speziellen Anordnungen der zuständigen Behörden auf dem Gebiete des Sanitätswesens werden vom Regierungsrate bestraft, mit Rekursrecht an das Gericht.

Übergangsbestimmungen.

Art. 30. Gegenwärtiges Gesetz tritt mit der Publikation durch das Amtsblatt in Kraft.
Art. 31. Durch dieses Gesetz wird das Medizinalgesetz vom 24. April 1854 aufgehoben.

K. v. Buchka.

Argentinien. Vorschriften der Munizipalbehörde zu Buenos Aires für die Untersuchung von Nahrungsmitteln. (Nach Nachr. f. Hand. u. Ind. 1905 No. 13 S. 6; Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1905. **29**, 502.)

In der amtlichen Veröffentlichung der Gesetze, Verordnungen und anderen Vorschriften der Munizipalität von Buenos Aires ist eine Verordnung vom 8. Oktober 1881 enthalten, wonach als auf nachteilige Art verändert jeder Stoff anzusehen ist, der eine Verschlechterung in seiner Beschaffenheit durch natürliche Ursachen erfahren hat, und als verfälscht jeder

Stoff, dessen Veränderung in der chemischen Zusammensetzung auf einer Verfälschung durch Zusatz fremdartiger Stoffe oder auch darauf beruht, daß ein oder einige der natürlichen Bestandteile in Mengen enthalten sind, die eine betrügerische Absicht deutlich erkennen lassen.

Es ist verboten, den Nahrungsmitteln Salizylsäure, Borsäure oder deren Salze sowie irgend einen anderen Stoff, der nicht ausdrücklich erlaubt ist, zum Zwecke ihrer Erhaltung zuzusetzen. Ferner ist verboten, Anilinfarben oder andere Mineralien zu verwenden, um zur Ernährung bestimmte Stoffe in irgend einer Form zu färben; es müssen vielmehr unschädliche pflanzliche Farbstoffe verwendet werden wie z. B. Indigo, Safran oder Cochenille u. s. w. Zuwiderhandelnde verfallen in eine Geldstrafe von 20 bis 120 Pesos Landesmünze. Erweisen sich die untersuchten Nährstoffe als gesundheitsschädlich, so sind Vorkehrungen zu treffen, daß der als schädlich bezeichnete Stoff nicht wieder zum Gebrauch als Nahrungsmittel in den Handel kommt.

Die Untersuchungen des Laboratoriums können binnen 3 Tagen von dem Eigentümer, Fabrikanten oder Verkäufer des Stoffes geprüft werden; letztere können eine abermalige Untersuchung des Musters, das bei dem Laboratorium verbleibt, beantragen gegen Hinterlegung eines Betrages von 200 Pesos Landesmünze bei dem Schatzamt. Dieser Betrag soll der Munizipalität zugute kommen für den Fall, daß die erste Untersuchung bestätigt wird, anderenfalls wird er zurückgezahlt.

Für die Zwecke der Untersuchung hat der Beteiligte das Recht, einen von ihm zu benennenden Chemiker hinzuzuziehen. Für den Fall, daß Meinungsverschiedenheiten über das Ergebnis der Untersuchung entstehen sollten, soll jeder einzelne für sich Bericht erstatten und das National-Gesundheits-Departement Beschluß fassen. *K. v. Buchka.*

Fleisch und Fleischwaren.

Braunschweig. **Bekanntmachung des Herzoglichen Staatsministeriums,** betr. die Untersuchung und gesundheitspolizeiliche Behandlung des in das Zollinland eingehenden Fleisches. Vom 19. August 1903. (Ges.- u. Verordn.-Samml. 1903 S. 441; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 462—464.)

Zur Ausführung des Reichsgesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 (R.-G.-Bl. S. 547), der zu seiner Ausführung vom Bundesrate erlassenen Bestimmungen (Bekanntmachungen des Reichskanzlers vom 30. Mai und 12. Juli 1902 und 5. Februar 1903) und des Landesgesetzes, betr. die Ausführung des Schlachtvieh- nnd Fleischbeschaugesetzes, vom 8. Dezember 1902 No. 51 bestimmen wir folgendes [1]):

---

[1]) Bei der Bezeichnung der einzelnen Gesetze und Ausführungsvorschriften werden folgende Abkürzungen gebraucht werden:

1. R. G.: Reichsgesetz, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 (R.-G.-Bl. S. 547);

2. A. G.: Braunschweigisches Gesetz, betr. Ausführung des Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetzes, vom 8. Dezember 1902 No. 51;

3. B. B., B., D. u. E.: Die Ausführungsvorschriften des Bundesrats, die durch Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. die Ausführung des Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetzes, vom 30. Mai 1902 (Beilage zu No. 22 des Zentralblattes für das Deutsche Reich S. 115) veröffentlicht worden sind und zwar

B. Prüfungsvorschriften für Fleischbeschauer.

D. Untersuchung und gesundheitspolizeiliche Behandlung des in das Zollinland eingehenden Fleisches.

E. Prüfungsvorschriften für die Trichinenschauer.

4. B. B. D. a und b: Die Anlagen zu dem hiervor bezeichneten Abschnitte D und zwar

a) Anweisung für die tierärztliche Untersuchung des in das Zollinland eingehenden Fleisches.

b) Anweisung für die Untersuchung des Fleisches auf Trichinen und Finnen.

5. B. B. F.: Die Anlage zur Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. die Einlaß- und Untersuchungsstellen für das in das Zollinland eingehende Fleisch vom 30. Mai 1902 (zugleich mit der Bekanntmachung zu 3 ebendaselbst veröffentlicht):

F. Verzeichnis der Einlaß- und Untersuchungsstellen für das in das Zollinland eingehende Fleisch.

6. G. O.: Gebührenordnung für die Untersuchung des in das Zollinland eingehenden Fleisches, veröffentlicht durch Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 12. Juli 1902 (Zentralblatt für das Deutsche Reich S. 238).

7. F. Z. O.: Fleischbeschauzollordnung vom 29. Januar 1903, veröffentlicht durch Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 5. Februar 1903 (Zentralblatt für das Deutsche Reich S. 32).

Untersuchungsstelle, Bestellung des Beschaupersonals.

§ 1. Untersuchungsstelle für das aus dem Zollauslande in das Herzogtum eingehende Fleisch ist das Hauptsteueramt Braunschweig (B. B. F. No. 132). Die Bestellung des Beschaupersonals bei dieser Untersuchungsstelle gemäß § 11 Abs. 1 und 3 B. B. D. (tierärztliche Beschauer, chemische Sachverständige u s. w.) erfolgt durch Herzogliche Polizeidirektion hier nach Benehmen mit Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion hierselbst; zu der Bestellung bedarf es der Genehmigung des Herzoglichen Staatsministeriums, Abteilung des Innern (vgl. § 4). Die Bestellung ist jederzeit widerruflich, ausnahmsweise kann sie gegen Kündigung erfolgen, in welchem Falle die Kündigungsfrist ein viertel Jahr nicht überschreiten soll; ob und unter welchen Umständen dem Beschaupersonale die übertragene Befugnis zu entziehen ist, hängt von dem Ermessen der Herzoglichen Polizeidirektion ab.

§ 2. Zu tierärztlichen Beschauern sind tunlichst solche approbierte Tierärzte zu bestellen, die in der Fleischbeschau bereits praktisch tätig gewesen sind, namentlich in einem öffentlichen Schlachthause, oder eine besondere Ausbildung in diesem Fache genossen haben.

§ 3. Die zum Beschaupersonale gehörigen einzelnen Sachverständigen sind von der Herzoglichen Polizeidirektion auf die gewissenhafte Erfüllung ihrer amtlichen Obliegenheiten eidlich zu verpflichten. Insoweit sie bereits anderweit eidlich verpflichtet sind, genügt der Hinweis auf den früher abgelegten Eid. Nach erfolgter Bestellung sind die Namen der Beschauer und der sonstigen Sachverständigen unter Angabe der ihnen zugewiesenen Befugnisse von der Herzoglichen Polizeidirektion zu veröffentlichen.

§ 4. Die Festsetzung der Entschädigungen, welche die einzelnen Sachverständigen für die Vornahme der Untersuchungen beziehen (vgl. § 18 Abs. 2), erfolgt bei der Bestellung (§ 1 Abs. 2).

Ausführung der Untersuchungen.

§ 5. Es ist Sache Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion, für die Vornahme der vorgeschriebenen Untersuchungen des bei der hiesigen Untersuchungsstelle eingehenden Fleisches (§§ 11 bis 16 B. B. D.) der Beschaustelle die erforderlichen Räumlichkeiten bereit zu stellen. Tunlichst sind die Untersuchungshandlungen sogleich bei den hiesigen Zoll-(Abfertigungs-) Stellen an den Lagerstätten der Fleischwaren — wofür geeignete Plätze anzuweisen sind — vorzunehmen; dahin werden die Besichtigungen des Fleisches durch den tierärztlichen Beschauer, die Probenentnahmen für die Trichinenschau u. s. w. und für die chemischen Untersuchungen, sowie im allgemeinen auch die Vorprüfung von zubereitetem Fett zu zählen sein. Die eigentlichen chemischen Untersuchungen sind möglichst in den eigenen Laboratorien der bestellten chemischen Sachverständigen auszuführen. Die Einrichtung einer besonderen örtlichen Beschaustelle beschränkt sich daher in der Regel auf die Zwecke derjenigen feineren Untersuchungen durch den tierärztlichen Beschauer, die dem Vorstehenden nach nicht sogleich bei den Zollstellen vorzunehmen sind (mikroskopische, bakteriologische und dergleichen Untersuchungen).

§ 6. Von dem Eintreffen untersuchungspflichtigen Fleisches wird die Beschaustelle alsbald durch die Zollstelle benachrichtigt. Es können indes seitens Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion mit den einzelnen Sachverständigen ein für allemal regelmäßige Zeiten für die Besichtigungen und die Probeentnahme vereinbart werden (§ 15 Abs. 1 F. Z. O.). Ist der Beschauer verhindert, eine Untersuchung vorzunehmen, so hat er unverzüglich für das Eintreten seines Stellvertreters zu sorgen.

§ 7. Das Verfahren bei den Untersuchungen ergibt sich im übrigen für alle Beteiligte aus §§ 11 bis 16 B. B. D. und §§ 14 bis 16 F. Z. O., sowie den von Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion dazu erlassenen besonderen Anweisungen.

Behandlung des Fleisches nach der Untersuchung.

§ 8. Das in § 24 Abs. 1 B. B. D. vorgeschriebene, leicht wieder entfernbare Erkennungszeichen besteht aus Zetteln von dünnem Papier, die die Aufschrift „vorläufig beschlagnahmt" sowie die Unterschrift des Beschauers tragen und je nach der Art des beanstandeten Fleisches durch Auflegen oder in sonstiger geeigneter Weise, bei zubereitetem Fett nur an den Behältern, zu befestigen sind.

§ 9. Die Beschaustelle hat bei der nach § 24 B. B. D. an die Herzogliche Polizeidirektion als Ortspolizeibehörde (§ 11 A. G.) zu richtenden Mitteilung von der vorläufigen Beschlagnahme bei unschädlich zu beseitigendem Fleische auch Vorschläge über die zweckmäßigste Art dieser Beseitigung (vgl. § 28 B B. D.) zu machen. Die Polizeidirektion hat bei der ihr nach § 24 Abs. 2 und 3 B. B. D. obliegenden weiteren Veranlassung diese Vorschläge tunlichst zu berücksichtigen.

§ 10. Auf die unschädliche Beseitigung beanstandeten Fleisches nach § 28 B. B. D. finden im übrigen die Bestimmungen in § 22 Abs. 1 und 2 Satz 1 der Bekanntmachung des Herzoglichen Staatsministeriums vom 13. Mai 1903 No. 27, die Beschau bei Schlachtungen im Inlande betr., sinngemäße Anwendung; vgl. auch § 20 Abs. 1 und 2 F. Z. O.

§ 11. Die Entscheidung darüber, ob zurückgewiesenes oder freiwillig zurückgezogenes Fleisch nach § 22 B. B. D. oder Fleisch, das zwar nicht für den menschlichen Genuß bestimmt ist, aber dazu verwendet werden kann, ohne vorherige Untersuchung nach § 29 B. B. D. zur Einfuhr zugelassen ist, steht der Herzoglichen Polizeidirektion zu (vgl. § 21 F. Z. O. und § 17). Ob die Unbrauchbarmachung für den menschlichen Genuß im Wege der fabrikationsmäßigen Behandlung lediglich durch geeignete Kontrollmaßregeln sichergestellt werden soll, bedarf im Einzelfalle der besonderen Prüfung.

Zuständigkeit der Behörden. Regelung des Beschwerdeverfahrens.

§ 12. Herzogliche Polizeidirektion kann die ihr nach dem R. G. und § 11 Abs. 1 A. G. zustehenden Befugnisse an den zum Beschauer bestellten approbierten Tierarzt insoweit übertragen (§ 11 Abs. 2 A. G.), als es sich nur um die unschädliche Beseitigung einzelner veränderter Teile von Tierkörpern oder Fleischstücken (vgl. § 18. Abs 1 unter I B. a. b. c. f. und § 19 Abs. 1 unter I d B. B. D.) handelt und der Verfügungsberechtigte mit dieser Beseitigung einverstanden ist; zu beachten indes § 10.

„Landesbehörde“ im Sinne des § 8 Abs. 1 und 2 F. Z. O. (vgl. auch No. 1 und 3 der Bekanntmachung des Reichskanzlers zu B. B. F. vom 30. Mai 1902) ist Herzogliches Staatsministerium.

„Direktivbehörde“ im Sinne der F. Z. O. ist Herzogliche Zoll- und Steuerdirektion.

§ 13. Über die nach § 30 Abs. B. B. D. zulässige Beschwerde entscheidet, insoweit es sich um von der Beschaustelle vorgenommene Beanstandungen (§ 12 Abs. 4 B. B. D.) oder um Entscheidungen des tierärztlichen Beschauers im Falle des § 12 Abs. 1 handelt, Herzogliche Polizeidirektion hier, im übrigen (§ 24 Abs. 2 B. B. D.) Herzogliches Staatsministerium, Abteilung des Innern. Die auf die Beschwerde in den Fällen dieses Paragraphen ergehende Entscheidung ist endgültig.

§ 14. Frist und Ort für die Einlegung der Beschwerde (§ 13) ergeben sich aus § 30 B. B. D.

§ 15. Richtet sich die Beschwerde (§ 13) gegen das abgegebene technische Gutachten, so hat Herzogliche Polizeidirektion vor ihrer Entscheidung, sofern es sich um das Gutachten des tierärztlichen Beschauers handelt, den hiesigen Kreistierarzt — oder wenn dieser selbst der Beschauer ist, das tierärztliche Mitglied des Herzoglichen Landesmedizinalkollegiums —, sofern um das Gutachten des chemischen Sachverständigen, einen anderen geprüften Nahrungsmittelchemiker gutachtlich zu hören. Herzogliches Staatsministerium, Abteilung des Innern, wird sich des Gutachtens der sachverständigen Mitglieder des Herzoglichen Landesmedizinalkollegiums bedienen.

§ 16. Die im Beschwerdeverfahren (§ 15) zugezogenen beamteten Sachverständigen erhalten Tagegelder und Reisekosten nach den für die Dienstreisen dieser Beamten geltenden Grundsätzen und daneben eine angemessene Gebühr, die von der zur Entscheidung über die Beschwerde zuständigen Behörde festgesetzt wird. Die Vergütungen für die zugezogenen (nicht beamteten) chemischen Sachverständigen sind nach den für die Gebühren dieser Sachverständigen in gerichtlichen Angelegenheiten maßgebenden Grundsätzen zu bemessen. Die Festsetzung der nach § 30 Abs. 1 Schlußsatz B. B. D. dem Beschwerdeführer zur Last fallenden Kosten (vgl. auch § 12 A. G. und § 9 G. O.) erfolgt durch die zur Entscheidung über die Beschwerde zuständige Behörde. Die Kosten sind so zu bemessen, daß die im Beschwerdeverfahren wirklich entstehenden Kosten und Auslagen (Vergütungen der Sachverständigen, Schreibgebühren, Portokosten u. s. w.) gedeckt werden. Gegen die Festsetzung der Kosten ist das Rechtsmittel der Beschwerde gegeben. Zur Deckung der Kosten kann ein angemessener Vorschuß eingezogen werden, der bei begründeter Beschwerde dem Beschwerdeführer sogleich zurückzuzahlen ist. Die Kosten einer begründeten Beschwerde werden auf die Bureaukasse der zur Entscheidung über die Beschwerde zuständigen Behörde übernommen.

§ 17. Die Bestimmungen in § 30 B. B. D. und in den §§ 13 bis 16 finden auch auf die Entscheidungen der Herzoglichen Polizeidirektion in den Fällen des § 11 Anwendung.

Kosten der Untersuchungen.

§ 18. Die Bemessung und Erhebung der Gebühren für die Untersuchung des bei der hiesigen Untersuchungsstelle eingehenden Fleisches erfolgt durch die Zollstelle nach Maßgabe der Bestimmungen der G. O. und der dazu erlassenen besonderen Anweisungen. Die Gebühren fließen in die Kasse des Hauptsteueramts hierselbst. Aus dieser Kasse werden auch die Kosten der Unterhaltung der Untersuchungsstelle bestritten, insbesondere die Entschädigungen des Beschaupersonals (vgl. § 4), die durch die Bereitstellung von Räumlichkeiten für die Beschaustelle erwachsenden Kosten (vgl. § 5) sowie die Kosten der vorgeschriebenen Ausrüstung der Beschaustelle (vgl. § 20). Die erforderlichen Ausgaben geschehen auf Anweisung Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion.

§ 19. Die Kosten der Behandlung beanstandeten Fleisches fallen dem Verfügungsberechtigten zur Last (vgl. § 9 Abs. 2 A. G.); wegen der Kosten des Beschwerdeverfahrens vgl. § 16.

§ 20. Es ist Sache Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion, die Beschaustelle mit den zur Vornahme der Untersuchungen vorgeschriebenen Hilfsmitteln und Geräten (vgl. insbesondere B. B. D. a. § 5 bezw. B. B. D. b. § 1), Drucksachen (Fleischbeschaubuch, Gesetzes u. s. w. Stücke für den Dienstgebrauch des Beschaupersonals und dergleichen) und den zur Kennzeichnung des Fleisches vorgeschriebenen Stempeln auszurüsten (vgl. § 18 a. E.). Wegen der Beschaffenheit der Stempel (§§ 26 und 27 B. B. D.) sind die hierüber aufgestellten besonderen Grundsätze zu beachten.

Beaufsichtigung der Untersuchungsstelle.

§ 21. Das Beschaupersonal der Untersuchungsstelle (§ 1 Abs. 2) untersteht hinsichtlich seiner Amtsausübung der Aufsicht der Herzoglichen Polizeidirektion, welche diese Aufsicht im Einvernehmen mit Herzoglicher Zoll- und Steuerdirektion und, soweit angebracht, unter Mitwirkung des Herzoglichen Landesmedizinalkollegiums ausüben wird. Die Überwachung der Diensttätigkeit des Beschaupersonals hat sich im wesentlichen auf die gehörige Befolgung der gesetzlichen u. s. w. Vorschriften über die Vornahme der Untersuchungen, auf die ordnungsmäßige Führung der vorgeschriebenen Bücher (Fleischbeschaubuch etc.) sowie darauf zu erstrecken, ob die Ausrüstung der Beschaustelle (vgl. § 20) nach Vorschrift gehalten ist.

§ 22. Die Führung des Fleischbeschaubuches (§ 3 B. B. D.) hat nach Maßgabe der darüber durch Herzogliche Zoll- und Steuerdirektion ergehenden Anweisungen zu geschehen. Wegen der Anfertigung und Einreichung statistischer Zusammenstellungen der Beschauergebnisse bleibt der Erlaß besonderer Bestimmungen vorbehalten.

(Die §§ 23 bis 29 enthalten die Prüfungsvorschriften für die Trichinenschauer.)

K. v. Buchka.

Kaffee, Kakao, Thee.

Belgien. Abänderung der Königlichen Verordnung vom 30. November 1898, betr. den Handel mit Kaffee. Vom 30. November 1904. (Moniteur belge 1904 S. 6241.) (Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amt. 1905, **29**, 352.) Übersetzung ohne Gewähr.

Wir Leopold II., König der Belgier . . . . . haben nach Durchsicht des Gesetzes vom 4. August 1890, betr. die Verfälschung der Nahrungsmittel[1]), der Königlichen Verordnungen vom 28. September 1891[2]) und vom 30. November 1898, betr. den Handel mit Kaffee, der Gutachten des oberen Gesundheitsrates sowie der Aufsichtsbehörde für die Herstellung und den Handel mit Nahrungsmitteln, ... beschlossen und verordnen:

Art. 1. Der Artikel 1 der Königlichen Verordnung vom 30. November 1898 wird durch den folgenden Wortlaut ersetzt:

Kaffee, welcher mit Farbstoffen, Speisefetten, Zucker, Gummilack oder anderen ungefährlichen Stoffen behandelt ist, darf nur verkauft, feilgehalten und für den Verkauf oder die Lieferung aufbewahrt oder versandt werden, wenn auf der Aufschrift in gut sichtbarer Schrift die Art des beigemengten Stoffes angegeben ist, zum Beispiel „Mit Eisenoxyd gefärbter Kaffee", „Mit Zucker überzogener Kaffee", „Mit Lack überzogener Kaffee." Das Überziehen mit Kohlenwasserstoffen (Vaselin, Paraffin u. s. w.) wird für gesundheitsschädlich erklärt und daher verboten.

Art. 2. Der Minister für Landwirtschaft ist mit der Ausführung dieser Verordnung, welche am 1. Januar 1905 in Kraft tritt, beauftragt. *K. v. Buchka.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1904. Dem Sanitätsdepartement erstattet von Prof. Dr. H. Kreis, Kantons-Chemiker. — Das Laboratorium erhielt 5775 Aufträge, und zwar 4518 amtliche und 1257 private; die Zahl der Beanstandungen betrug insgesamt 496 = 8,5 %. Es wurden unter anderem untersucht: 9 Bier (1 beanstandet), 11 Brot (6), 235 Butter (47), 454 Essig (117), 71 Fleischwaren (13), 34 Fruchtsäfte und Essenzen (14), 27 Früchte, Gemüse- und Obstkonserven (14), 213 Gewürze (9), 15 Honig (2), 7 Kakaopräparate, 24 Mehl (7), 2606 Milch (85),

[1]) Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amt. 1890, **14**, 719.

[2]) Daselbst 1892, **16**, 413.

129 Speisefette (17), Speiseöle (29), 25 Spirituosen (8), 4 Teigwaren (4), 44 Thee, 355 Wasser, 767 Wein (112), 484 Gebrauchsgegenstände (7), u. s. w. — Butter und Speisefette: Die Beanstandungen bei Butter bezogen sich meist auf ranzige oder verdorbene Proben oder zu geringen Fettgehalt: eine Butter enthielt 50°/o Margarine. Bei Schweinefett fanden sich Fälschungen mit Baumwollsamenöl und Rindsfett. Eine Margarine enthielt Borsäure. Ein Schokoladenfett war ein Gemisch aus Talg und Kokosfett. Von 80 Olivenölproben waren 13 mit Sesam- oder Arachisöl verfälscht; ein Olivenöl war ein Gemenge von Baumwollsamen-Sesam- und Arachisöl. — Fleischwaren. 2 Dauerwürste waren gefärbt; 1 Fleisch enthielt Benzoesäure. — Fruchtsäfte: Größere Mengen Citronensaft enthielten bis 0,5 g Schwefeldioxyd im Liter. Mit Citronenöl parfümierte Citronensäurelösungen wurden als Citronensaft verkauft. Viele Himbeersyrupe waren künstlich gefärbt und teilweise mit Salicylsäure versetzt. — Gewürze: 1 weißer Pfeffer bestand aus einem Gemisch von Ingwer und Olivenkernen; 1 Ingwer enthielt Maismehl; Safran bestand größtenteils aus Sandelholz. — Milch: Beanstandet wurden 2,9°/o der Proben, und zwar 0,5°/o wegen Wässerung, 1,4°/o waren zu stark entrahmte Marktmilch, 0,9°/o teilweise entrahmte Vollmilch und 0,1°/o enthielten zu viel Schmutz. Eine schwach bläulich gefärbte Milch war kupferhaltig. *C. Mai.*

Bericht des Kanton-Chemikers des Kantons Bern für das Jahr 1904. Von Prof. Dr. F. Schaffer. (Separatabdruck aus dem Verwaltungsberichte der Direktion des Innern.) — Die Zahl der Untersuchungen betrug 1883, wovon 479 = 26,1°/o zu Beanstandungen führten und die sich auf 1391 Lebensmittel, 408 Gebrauchsgegenstände, 15 Geheimmittel und 19 toxikologische und physiologische Gegenstände beziehen. — Es wurden u. a. untersucht: 6 Bier (1 beanstandet), 157 Spirituosen (94), 9 Brot und Teigwaren (2), 14 Butter (7), 14 Essig (3), 11 Fleischwaren (3), 23 Fruchtsäfte (7), 9 Honig (3), 10 Kaffee (3), 17 Kakaopräparate (3), 3 Käse (1), 9 Kochsalz (5). 14 Mehl u. s. w. (7), 267 Milch (76), 19 Nährpräparate (2), 3 Gewürze (1), 61 Syrupe und Liqueure (42), 45 Speisefette und Öle (12), 22 Obst und Obstwein (4), 249 Wasser und Eis (51), 411 Wein (101), 18 Zucker u. s. w. (4). — Milch: 28,5°/o der Proben waren zu beanstanden; auf Verfälschungen fielen 40, auf Fehler und Verunreinigung 36 Fälle. Eine Probe kondensierter Milch enthielt Borax und war alkalisch; eine Trockenmilch enthielt Kupfer, eine andere Natriumbikarbonat und Benzoesäure. Andere Milchkonserven waren mit Alkalikarbonaten oder -phosphaten behandelt. — Speisefette und Öle: Angebliches Schweinefett bestand in mehreren Fällen aus Rindstalg und Baumwollstearin. Olivenöl war mehrfach mit Sesamöl bis 50°/o verfälscht, einmal bestand es nur aus letzterem. — Wein: Von 101 beanstandeten Proben waren 16 Kunstwein, 13 Tresterwein, 11 überstreckt, 6 alkoholisiert, 9 gegipst, 3 zu stark geschwefelt, 4 künstlich gefärbt und 27 verdorben. — Kakaopräparate: Eine Schokolade war mit Kokosfett verfälscht. — Alkoholfreie Getränke: 1 alkoholfreier Kognak enthielt 2,54 und 1 alkoholfreie Hollunderlimonade 3,2°/o Alkohol. *C. Mai.*

35. Jahresbericht des staatlichen Gesundheitsamtes von Massachusetts. September 1902—1903. Boston 1904. — Der 637 Seiten starke Sammelbericht legt ein erfreuliches Zeugnis über die vielseitige Tätigkeit dieses gut organisierten und reich ausgestatteten Instituts ab. Nach geschäftlichen Mitteilungen bringt der Bericht den Wortlaut der im Laufe des Jahres an die verschiedenen Behörden erstatteten größeren Gutachten in Fragen der Wasser- und Eisversorgung, Kanalisation, Flußverunreinigungen u. s. w. nebst dem zugehörigen umfangreichen Analysenmaterial. Dann werden die Ergebnisse der Versuche mit Abwässerreinigung und Wasserfiltration mitgeteilt. Die Untersuchungsergebnisse über Infektionskrankheiten wie auch die statistischen Angaben über Morbidität und Mortalität in den einzelnen Städten des Landes haben mehr medizinisch-hygienisches Interesse. — Einen breiten Raum nimmt der von Albert E. Leach erstattete Bericht über die Lebensmittelkontrolle ein. Während des Geschäftsjahres gelangten nicht weniger als 10396 Proben von Nahrungsmitteln und Drogen zur Untersuchung, darunter 3163 Wasserproben. Ferner befanden sich hierbei u. a. 6188 Milchproben (von denen 32,4°/o zu beanstanden waren), weiter 142 Butterproben (mit 17 Beanstandungen), 62 Käse (26), 42 Schokolade und Kakao (20), 106 Kaffee (6), 317 Weinstein (5), 27 Citronensaft (19), 59 Honig (24), 51 Schweinefett (30), 13 Zucker (4), 57 Syrup (14), 148 Nelken (9), 227 Zimmt (6), 61 Cayennepfeffer (1), 224 Ingwer (9), 250 Senf (66), 31 Macis (18), 12 Muskatnuß (0), 376 Pfeffer (43), 28 Tee (0), 99 Essig (53), 5 Apfelwein (3), 4 Milchrahm (1), 13 Traubensaft (6), 103 Marmeladen und Gelees (75), u. s. w. Von 17 Tapetenproben enthielten 4 mehr als die zulässige Arsenikmenge. — Bei erstmaligen Verfehlungen gegen die hier einschlägigen gesetzlichen Bestimmungen wurden die Händler — nicht die Produzenten — nur verwarnt. Dieser Modus hatte die gute Wirkung, daß während des Jahres nur in 79 Fällen strafrechtliche Einschreitung geboten war. Über die für den Leserkreis dieser Zeitschrift wissenswerten Arbeiten wird gesondert referiert werden. *C. A. Neufeld.*

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln, Institut der Landwirtschaftskammer für die Provinz Hannover, im Jahre 1904. Von Prof. Dr. P. Vieth.

— Die Zahl der ausgeführten Milchfettbestimmungen betrug 24955. Der Jahresdurchschnitt im Fettgehalt der untersuchten Milch war 3,293%. Der Fettgehalt der gemischten Magermilch schwankte in 211 untersuchten Proben von 0,05—0,2 und war im Durchschnitt 0,108%. — Die Reichert-Meißl'schen Zahlen der untersuchten Butterproben lagen zwischen 24,2 (Oktober) und 30,0 (April), die Polenske-Zahlen zwischen 1,65 und 3,35. — Gegen Bezahlung wurden untersucht: 2483 Vollmilch, 131 Magermilch, 26 Buttermilch, 13 Butter, 1 Quarg, 2 Lab, 2 Salz, 1 Amylalkohol, 14 Wasser. Die Gesamtzahl der ausgeführten Untersuchungen beträgt etwa 40000. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der k. k landw.-chemischen Versuchsstation und der mit ihr vereinigten **k. k. landw.-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation in Wien** im Jahre 1904. Von Prof. **Joh. Wolfbauer**, Interim. Leiter der k. k. landw.-chemischen Versuchsstation und **Dr. Karl Kornauth**, Vorsteher der k. k. landw.-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation. Sonderabdruck aus der Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 1905. — Die Zahl der im Berichtsjahre untersuchten Proben betrug 15894; davon waren u. a. 6188 Düngemittel, 676 Futterstoffe und Pflanzen, 1940 Nahrungsmittel, 3295 Alkoholische Getränke, 231 Gegenstände der Gärungsgewebe, 33 Rohzucker, 63 Wasser, Brennstoffe u. s. w. Die Summe der eingezahlten Taxen betrug 96285,40 K. In der unter Leitung von Dr. B. Haas stehenden Weinabteilung wurden 1905 Proben untersucht, und zwar u. a. 1588 Traubenwein, 26 Traubenmost, 20 Fruchtwein, 6 Maltosenwein, 2 Bier, 81 Spirituosen, 30 Essig, 6 Weinverbesserungs- und Klärmittel, 3 Konservierungsmittel, 2 Farbstoffe u. s. w. — Wein: 5,7% aller Proben waren essigstichig; bei 7 Proben fanden sich Zusätze von Alkohol, bei 3 von Glycerin, bei 3 von Salicylsäure, bei 3 von Gyps, bei 9 von Entsäurungsmitteln und bei 9 von Saccharin. 5 Proben enthielten zu viel Schwefeldioxyd. — Spirituosen: Von 40 Kognakproben waren 13 als Façonkognak und von 7 Rumproben 3 als Kunstrum zu bezeichnen. — Essig: Von 30 als Weinessig eingesandten Proben entsprachen 9 nicht ihrer Bezeichnung. — Von der k. k. landw.-bakteriol. und Pflanzenschutzstation wurden 588 Proben untersucht; darunter 63 Lebensmittel, Mehl, Butter, Brot, 46 Genußmittel, Gewürze, 63 Wasser, 142 Ölkuchen, 70 Kleie und Futtermittel, 95 sonstige Futtermittel, 168 technische Gegenstände, Papier, Gewebe u. s. w. — Gewürze: 1 Paprika war mit Fett vermischt. Ingwer war nicht nur mit Kalk, sondern auch mit Ton weißgefärbt. Fenchel und Kümmel waren teilweise ausgezogen. — Auf die Einzelheiten des Berichtes muß verwiesen werden. *C. Mai.*

Bericht über die Kgl. Bayerische Akademie für Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan und die mit ihr verbundenen Institute und Betriebe für das Studienjahr 1903/1904. — Die unter Leitung des Akademiedirektors Professor Dr. **H. Vogel** stehende brautechnische Versuchsstation erledigte die Untersuchung von 4773 Gegenständen; davon waren 687 Gerste, 2141 Malz, 421 Bier, 87 Hopfen, 38 Pech, 117 Wasser, 203 Würze, 107 Hefe, 905 Instrumente u. s. w. — In dem von Professor Dr. **Bücheler** geleiteten brennereitechnischen Institut gelangten 2654 Proben zur Untersuchung und Begutachtung. — Der Bericht enthält zahlreiche Mitteilungen über die wissenschaftliche und sonstige Tätigkeit der Akademie, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muß. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Internationaler Milchkongreß in Paris. Im Anschluß an den internationalen Milchkongreß (Z. 1905, 9, 640), dessen Tagung nunmehr auf den 16.—19. Oktober 1905 festgesetzt ist, findet am 20. u. 21. Oktober 1905 zu Paris ein internationaler Kongreß der „Gouttes de Lait" unter dem Ehrenvorsitz von M. Etienne, Minister des Innern, statt. Da man in vielen Städten Deutschlands sich auch bemüht, sogen. Milchküchen einzurichten, in denen wohlfeile und einwandfreie Säuglingsmilch zubereitet wird, dürfte die genannte Zusammenkunft (Sekretär Dr. Paul Roger, 39, rue de Berry, Paris) manches Interessante bieten. *P. Buttenberg.*

Schluß der Redaktion am 4. September 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7. 1. Oktober 1905. 10. Band.

Hydrolyse des Fleischextraktes.

Von

Dr. K. Micko.

Mitteilung aus der staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.

I. Teil.

Der Fleischextrakt war stets ein Gegenstand des Interesses und der Untersuchung für viele Forscher, teils hinsichtlich seiner Zusammensetzung teils hinsichtlich seiner physiologischen Wirkung. Seitdem aber der Fleischextrakt in großen Fabriken hergestellt wird und auf diese Weise den breiten Schichten der Bevölkerung als Lebensmittel zugänglich gemacht worden ist, hat sich die Zahl der Untersucher noch wesentlich vermehrt. Wie auf jedem schwer zugänglichen Gebiete der Forschung sehr häufig gegenteilige Ansichten entstehen, so gilt dies auch betreffs der Fleischextraktfrage, und zwar sowohl bezüglich der Zusammensetzung als auch des Verhaltens im tierischen Organismus. Die mineralischen Bestandteile des Fleischextraktes in der Form, wie sie sich in dem unverbrennlichen Teil d. h. in der Asche finden, konnte man nicht schwer ermitteln, sobald es der Ausbau der Mineralanalyse gestattete, keineswegs aber die Art und Weise ihrer Bindung im ursprünglichen Extrakt. Um ein Beispiel zu wählen, ist der Phosphor, der als Phosphat in der Asche zurückbleibt im Extrakte nicht seiner ganzen Menge nach als Phosphat enthalten, sondern bildet zum nicht geringen Teil einen integrierenden Bestandteil mancher organischen Verbindungen z. B. der Inosinsäure, der Nukleine oder Nukleinsäuren und vielleicht auch anderer Verbindungen. Ähnlich verhält es sich mit dem Schwefel, der sich in der Asche als Sulfat, im Extrakte selbst aber zum Teil in organisch gebundener Form findet. Leichter zugängliche organische Stoffe wie das Kreatinin, Glykogen, die Milchsäure, die Xanthinkörper und andere lassen sich bei dem heutigen Standpunkte der Chemie nicht schwer nachweisen. Aber dennoch begegnen wir schon hinsichtlich der Xanthinkörper einer gewissen Unsicherheit. Ich erwähne nur das Carnin, welches von Weidel[1]) im Fleischextrakte entdeckt worden ist, über welches aber seither keine weiteren Belege bezüglich seiner näheren Eigenschaften vorliegen. Ich selbst bemühte mich seinerzeit vergeblich, das Carnin aus dem Fleischextrakt zu gewinnen.[2]) Anstatt Carnin fand ich Hypoxanthin vor. Ungleich schwieriger verhält es sich mit der Untersuchung der hochmolekular zusammengesetzten Körper, die vermöge ihrer für die Untersuchung sehr ungünstigen physikalischen bezw. kolloidalen Beschaffenheit oder

[1]) Liebig's Annalen 1871, 158, 353.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 231.

nicht entsprechenden Krystallisationsfähigkeit, sich oft sehr schwer in reiner Form einem so kompliziert zusammengesetzten Gemenge, wie es der Fleischextrakt ist, entziehen lassen. Es betrifft dies vor allem, da die organische Substanz des Fleischextraktes vorwiegend aus stickstoffhaltigen Verbindungen besteht, die Gruppe der Eiweißstoffe, ferner diesen verwandte Körper und auch sonstige hochmolekular zusammengesetzte Stoffe. Auf diesem Gebiete der Fleischextraktfrage finden wir die meisten strittigen Ansichten.

Kemmerich[1]) hat gefunden, daß Fleischextrakt rund zu einem Drittel aus Eiweißkörpern besteht und 6% Gelatine enthält. Nach Bruylants[2]) enthält der Liebig'sche Fleischextrakt 24,6% lösliche Eiweißstoffe. A. Stutzer[3]) gibt den Leimstickstoff in Liebig's Fleischextrakt mit 0,04% und einen Peptongehalt von 20,5% an. Denayer[4]) dagegen ist der Ansicht, daß in Liebig's Fleischextrakt weder Albumosen noch Peptone vorhanden sind, wohl aber größere Mengen Gelatine. Beckmann[5]) fällte aus einer Lösung des Liebig'schen Fleischextraktes den Leim und das Eiweiß mit Formalin und erhielt 0,5% Niederschlag. Karl Mays[6]) konnte im südamerikanischen Fleischextrakt kein Pepton nachweisen. Dagegen besitzt der mit Ammonsulfat aussalzbare Teil des Fleischextraktes die Eigenschaften von Albumosen. In demselben findet sich ein nukleoalbuminartiger Eiweißkörper. J. König und A. Bömer[7]) fanden in Liebig's Fleischextrakt nach dem Ammonsulfat- und Zinksulfat-Verfahren von Bömer[8]) übereinstimmend 1,2% Stickstoff des Fleischextraktes in Form von Albumosen, dagegen keine nachweisbaren Mengen Leim, Pepton oder Amidosäuren. A. H. Allen und A. B. Searle[9]) bedienen sich zur Fällung der Eiweißstoffe, die Peptone einbegriffen, des Broms und geben den Gehalt an diesen Stoffen in Liebig's Fleischextrakt mit 9% an. Nach den Untersuchungen von Jung[10]) macht der Gesamtbetrag an koagulierbarem Eiweiß, Albumosen und unveränderter Gelatine in Liebig's Fleischextrakt zwar nur 0,94% aus, dagegen sind im Fleischextrakte größere Mengen von Spaltungsprodukten des Leims anzunehmen. Fürst[11]) ist der Ansicht, daß der vermeintliche Gehalt des Fleischextraktes an Albumosen gleich Null gesetzt werden kann. Derselbe ist vielmehr Leim und Leimsubstanzen zuzuschreiben, welche bei der Fabrikation aus kleinen Sehnen und interfibrillärem Bindegewebe herrühren und zu 6 bis 10% im Fleischextrakte vorhanden sind. H. Bremer[12]) bespricht die Untersuchungen von Beckmann, welcher mit Formaldehyd selbst durch längeres Kochen veränderte Gelatine zum allergrößten Teile ausfällen konnte, im Fleischextrakte aber nur kleine Mengen Gelatine nachgewiesen hat. Es sind somit größere Mengen der Gelatine selbst oder ihrer nächsten Umwandlungsprodukte in Liebig's Fleischextrakt im übrigen schon in Rücksicht auf die Fabrikation des Extraktes ausgeschlossen. H. Bremer meint weiter, daß Liebig's Fleischextrakt beträchtliche Mengen Eiweißstoffe enthält und stützt dies auf das Vorhandensein von bedeutenden Mengen organisch gebundenen Schwefels und Phosphors. Liebig's Fleischextrakt könne vielleicht 0,3 bis 0,6% Gelatine enthalten. Er berührt ferner die Arbeiten von J. König und A. Bömer, sieht jedoch in dem Umstande,

---

1) Zeitschr. physiol. Chem. 1894, **18**, 408.
2) Vierteljahresschr. Nahrungs- und Genußmittel 1897, **12**, 350.
3) Zeitschr. angew. Chem. 1895, 157.
4) Vierteljahresschr. Nahrungs- und Genußmittel 1897, **12**, 491.
5) Forschungsberichte über Lebensmittel 1894, **1**, 423.
6) Zeitschr. Biologie 1896, **34**, 268.
7) Zeitschr. analyt. Chem. 1895, **34**, 548.
8) Zeitschr. analyt. Chem. 1895, **34**, 562.
9) Vierteljahresschr. Nahrungs- und Genußm. 1897, **12**, 494.
10) Chem.-Ztg. 1901, **25**, 2; diese Zeitschrift 1901, **4**, 1033.
11) Chem.-Ztg. 1900, **24**, 831.
12) Chem.-Ztg. 1900, **24**, 838; diese Zeitschrift 1901, **4**, 1032.

daß sie nach der Sättigung der Fleischextraktlösung mit Zinksulfat im Filtrate keine Biuretreaktion erhielten, keinen einwandfreien Beweis für die Abwesenheit von Peptonen. Denn es könnten im Fleischextrakte Stoffe vorhanden sein, welche die Biuretreaktion verhindern. Andererseits habe — erwähnt H. Bremer — schon Krüger[1]) Propeptone und Peptone dargestellt, welche alle übrigen Reaktionen mit Kühne's ursprünglichen Peptonen gemeinsam hatten, welche aber die Biuretreaktion nur solange gaben, als sie unrein waren. Auch Zuntz[2]) habe beobachtet, daß gleich nach Beginn der Eiweißverdauung Stoffe entstehen, welche die Biuretreaktion nicht geben.

Nach meinen eigenen Untersuchungen des Liebig'schen Fleischextraktes[3]) beträgt der Stickstoff-Gehalt in dem nach A. Bömer mit Zinksulfat aussalzbaren Anteil 1,63 % oder, mit dem Faktor 6,25 multipliziert, 10,20 % des Fleischextraktes. Diese „Albumosen" zeigten die allgemeinen Reaktionen der Eiweißstoffe. Ich konnte jedoch keinen sicheren Anhaltspunkt für die Annahme gewinnen, daß sich in diesem Teil des Fleischextraktes nennenswerte Mengen Leim finden. Das Filtrat vom Zinksulfat-Niederschlage direkt geprüft, gab keine Biuretreaktion. Ich beseitigte daher die größte Menge des Zinksulfats aus dem Filtrate durch wiederholtes Eindampfen und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Zinksalzes und fällte den Rest des Zinks aus stark verdünnter Lösung mit Natriumkarbonat, letzteres vorsichtigerweise bis zur schwach alkalischen Reaktion zusetzend. Das eingeengte, vorher mit Schwefelsäure zur Vermeidung etwa schädlicher Einwirkung der mit der Konzentration der Flüssigkeit zunehmenden Alkalinität genau neutralisierte Filtrat vom Zinkkarbonat, gab keine deutliche Biuretreaktion.

Bevor ich zu dem experimentellen Teil dieser Arbeit übergehe, dürfte es zweckmäßig sein, einige analytische Zahlen zur allgemeinen Orientierung über die Zusammensetzung des Liebig'schen Fleischextraktes anzuführen und ich gebe daher hier das Ergebnis einer eigenen Analyse[3]) an, welche nach den allgemeinen Vorschriften, wie sie in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln für das Deutsche Reich" enthalten sind, vorgenommen wurde und das mit den Ergebnissen der Untersuchung von anderen Autoren übereinstimmt, welcher Umstand als Beweis für die stets gleichartige Fabrikation dieses Fleischextraktes dient. Es wurde gefunden:

Wasser		17,44 %
Asche		22,19 "
Chlornatrium (aus dem Chlorgehalte der Asche berechnet)		2,98 "
Phosphorsäure (als P_2O_5)		7,93 "
Gesamt-Stickstoff		9,27 "
Stickstoff in Form von	Ammoniak	0,39 "
	Albumosen	1,63 "
Organische Substanz		60,37 "
Albumosen		10,20 "

Der Gesamt-Stickstoffgehalt auf 100 Teile organische Substanz beträgt somit 15,36 %. Diese Zahl würde sich nach Abrechnung der stickstofffreien Extraktstoffe von der organischen Substanz noch merklich höher stellen. Außerdem bestimmte ich in Liebig's Fleischextrakt das Kreatinin bezw. das Kreatin, welches rund 6 % des

[1]) Archiv Physiol. 1888, **43**, 255.

[2]) Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **28**, 171; diese Zeitschr. 1900, **3**, 240.

[3]) Diese Zeitschr. 1902, **5**, 193.

Extraktes und ungefähr 20 % des Gesamt-Stickstoffs ausmacht, ferner den Xanthinkörper-Stickstoff, welcher rund 0,7 % des Fleischextraktes beträgt. Es ergibt sich somit folgende Berechnung:

Stickstoff in Form von	Ammoniak	0,39 %
	Albumosen	1,63 „
	Kreatinin	1,80 „
	Xanthinkörpern	0,70 „
	Im ganzen	4,52 %

Da der Gesamt-Stickstoff des Fleischextraktes 9,27 % beträgt, ergeben sich noch 4,75 % als Differenz, also rund die Hälfte des Gesamt-Stickstoffs an „Stickstoff unbekannter Herkunft". Zu berücksichtigen wären wohl noch die sonstigen stickstoffhaltigen Körper, die im Fleischextrakte vorgefunden worden sind, doch dürften sie dem erwähnten Prozentsatze an „unbekanntem" Stickstoff keinen großen Abbruch tun. Unter diesen Körpern hätten wir die Inosinsäure zu erwähnen. Aber aus dieser Verbindung wird der Stickstoff beim Erhitzen mit verdünnten Säuren als Hypoxanthin abgespalten und findet sich somit bereits in dem Xanthinkörper-Stickstoff. Ferner wäre noch das von Gulewitsch[1]) im Fleischextrakte entdeckte Carnosin in Betracht zu ziehen. Die Menge des Carnosins ist in diesen Arbeiten nicht angegeben und dürfte auch nicht reichlich gewesen sein. Siegfried[2]) stellte aus dem Fleischextrakt das Carniferrin, das Eisensalz der Phosphorfleischsäure dar, deren Existenz jedoch von Kutscher[3]) bestritten wird. Kutscher betrachtet die Phosphorfleischsäure als ein Gemenge heterogener Substanzen, der Albumosen, der Bernsteinsäure und Milchsäure. Danach dürfte sich ein Teil der Phosphorfleischsäure in dem mit Zinksulfat ausgesalzenen Teil des Fleischextraktes, also unter den Albumosen, finden. Außer Ammoniak haben J. König und A. Bömer keine Zersetzungsprodukte des Eiweißes, nämlich Amido- oder Säureamidoverbindungen im Fleischextrakte nachweisen können. Im übrigen fanden sie, daß fast der gesamte Stickstoff des Liebig'schen Fleischextraktes sich mit Phosphorwolframsäure ausfällen läßt.

Aus den neueren Untersuchungen ist also ersichtlich, daß außer dem mit Zinksulfat aussalzbaren Anteile des Fleischextraktes, der auch tatsächlich die allgemeinen Reaktionen der Eiweißkörper gibt und neben etwaigen Leimstoffen vorwiegend aus albumosenartigen oder ähnlichen Stoffen zusammengesetzt zu sein scheint, im Filtrate vom Zinksulfat-Niederschlage keine oder nur kleine Mengen von Körpern enthalten sind, welche noch die Biuretreaktion geben.

Nun haben in neuerer Zeit E. Fischer und Abderhalden[4]) durch künstliche Verdauung des Kaseins und ebenso aus einer Reihe von Eiweißkörpern eine Gruppe von Körpern, die Polypeptide, als Abbauprodukte der Eiweißstoffe gewonnen, welche zwar keine Biuretreaktion geben, wohl aber bei der Hydrolyse dieselben Aminosäuren liefern wie die ursprünglichen Eiweißstoffe selbst, und Abderhalden

[1]) Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1900, **33**, 1902 und Zeitschr. physiol. Chem. 1900, **30**, 565. Vergl. diese Zeitschr. 1901, **4**, 169 und 1029.

[2]) Archiv f. Anat. u. Physiol. 1894, 401 und Zeitschr. physiol. Chem. 1896, **21**, 360, ferner 1899, **28**, 524.

[3]) Zeitschr. physiol. Chem. 1903, **38**, 108 und 1903, **39**, 375; diese Zeitschrift 1904, **8**, 298 und 300.

[4]) Zeitschr. physiol. Chem. 1903, **39**, 81.

und Rona[5]) haben mit ihren Versuchen gezeigt, daß die Polypeptide des Kaseins, welche also keine Biuretreaktion gaben, sogar imstande sind, den Stickstoffbedarf des tierischen Organismus zu decken. Das Ausbleiben der Biuretreaktion ist somit kein Beweis für die Abwesenheit hochmolekular zusammengesetzter Körper, welche den Eiweißstoffen nahe stehen. Es könnte daher möglich sein, daß im Fleischextrakte zwar keine Peptone mit Biuretreaktion, wohl aber polypeptidartige Stoffe vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage bildet zum großen Teil das Ziel der nachstehenden Arbeiten. Da über die Natur der erwähnten Körper die Hydrolyse bessere Aufschlüsse gibt, als ihre elementare Zusammensetzung, abgesehen davon, daß die Isolierung der einzelnen Körper mit großen Schwierigkeiten und Verlusten an Material verbunden ist, unternahm ich die Hydrolyse des Fleischextraktes und zwar zunächst nach dem Ester-Verfahren von E. Fischer. E. Fischer hat durch dieses Verfahren, das zuerst an Kasein[1]), später an zahlreichen Eiweißstoffen von ihm selbst oder von seinen Schülern und anderen erprobt wurde, die Hydrolyse der Eiweißkörper in eine mehr systematische und exakte Form der Untersuchung gebracht, als dies vorher der Fall gewesen ist. Es ist selbstverständlich, daß man durch Veresterung des ganzen Fleischextraktes die Summe der aus ihm gewinnbaren Aminosäuren erfährt, ohne Rücksicht darauf, welchen Bestandteilen des Extraktes sie angehören. Was aber auf Rechnung des mit Zinksulfat aussalzbaren Teiles, der Albumosen und des übrigen Extraktrestes zu setzen ist, läßt sich durch eine gesonderte Veresterung der Albumosen erfahren. Außer den Albumosen ist noch das Kreatinin in Erwägung zu ziehen, welches sich, wie oben schon erwähnt, im Fleischextrakte doch in einer erheblichen Menge vorfindet. Es empfiehlt sich daher, um sicherer über das Ergebnis der Untersuchung urteilen zu können, das Kreatinin als solches genau wie den Fleischextrakt zu behandeln und zu sehen, ob es der langandauernden Einwirkung der Salzsäure widersteht oder etwa Spaltungsprodukte gibt, die dann unter die Aminosäureester gelangen. Die nachstehenden Arbeiten umfassen zunächst die Hydrolyse des Liebig'schen Fleischextraktes nach dem Ester-Verfahren von E. Fischer, verbunden mit der Untersuchung des nichtveresterten Teiles, ferner die Untersuchung des Fleischextraktes auf Hexonbasen und Tyrosin und eine gesonderte Hydrolyse des aus dem Fleischextrakt mit Zinksulfat aussalzbaren Anteiles, der „Albumosen."

Diese Arbeiten sind jedoch erst die Vorläufer eines eingehenderen Studiums der einzelnen kompliziert zusammengesetzten stickstoffhaltigen Bestandteile des Fleischextraktes. Sie bieten jedoch eine orientierende allgemeine Übersicht über die aus dem Fleischextrakte erhältlichen Spaltungsprodukte, gewähren manchen wichtigen Anhaltspunkt über seine Zusammensetzung und erleichtern wesentlich die nachträgliche Untersuchung und Kennzeichnung der einzelnen Extraktivstoffe. Wie sehr dies zutrifft, wird am Schlusse dieser Arbeit erörtert werden. Schließlich bemerke ich, daß mir die Liebig's Fleischextrakt-Kompagnie zur Ausführung der nachstehenden Untersuchungen eine größere Menge Fleischextrakt freundlichst zur Verfügung gestellt hat.

Hydrolyse des Fleischextraktes nach dem Ester-Verfahren von E. Fischer.

Die Veresterung des Fleischextraktes gestaltet sich viel zeitraubender als die irgend eines Eiweißkörpers. Schon der hohe Gehalt des Fleischextraktes an mine-

---

[5]) Zeitschr. physiol. Chem. 1904, **42**, 528 und 1905, **44**, 198.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 1901, **33**, 151.

ralischen Stoffen (derselbe gibt 12 % Asche) bedingt, daß sich beim Einengen der salzsauren Extraktlösung eine große Menge von Salzen abscheidet. Beim nachträglichen Aufnehmen des Vakuumdestillations-Rückstandes in Alkohol verbleibt abermals ein salzhaltiger unlöslicher Rückstand. Die mineralische Salze enthaltenden Ausscheidungen müssen selbstverständlich einer gesonderten Untersuchung unterworfen werden. Außerdem war darauf zu achten, daß sich nach dem Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Extraktlösung beim Abkühlen kein Syrup abscheidet, was bei einem Mehraufwand von Alkohol zu erreichen war. Ferner war den Aminosäuren der einzelnen Fraktionen nach der Verseifung ihrer Ester noch eine beträchtliche Menge zähflüssiger Substanzen beigemengt, welche sich mit Äther nicht beseitigen ließen und welche die Isolierung der einzelnen Aminosäuren erschwerten. Trotz aller dieser für die Untersuchung erschwerenden Umstände gelang es dennoch eine Reihe von Aminosäuren zu identifizieren, was ja bei einem derart kompliziert zusammengesetzten Materiale, wie es der Fleischextrakt bildet, nach einem anderen Verfahren der Hydrolyse schwerlich zu erreichen gewesen wäre. Es ist nicht ausgeschlossen, ja sogar sehr wahrscheinlich, daß die Esterausbeute bei der für den Veresterungsprozeß keineswegs günstigen Beschaffenheit des Fleischextraktes etwas niedrig ausgefallen ist.

Der Fleischextrakt wurde in zwei gesonderten Portionen (P_I und P_{II}) [1] zu je 890 g mit der 3-fachen Menge konzentrierter Salzsäure zehn Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da beim nachträglichen Einengen der salzsauren vorher filtrierten Flüssigkeit im Vakuum infolge der sich in großer Menge ausscheidenden Salze starkes Stoßen eintrat, mußte die Destillation unterbrochen werden. Der Destillationsrückstand wurde zur gründlicheren Abscheidung der mineralischen Salze der Winterkälte ausgesetzt, der über Asbest abfiltrierte Salzrückstand mit kalter konzentrierter Salzsäure gewaschen und das Filtrat weiter bis auf etwa 1 l im Vakuum eingedampft. Nach dem Sättigen der dunkel gefärbten Flüssigkeit mit Salzsäuregas schied sich abermals eine beträchtliche Menge Salz ab, welche gleichfalls auf dem Asbestfilter gesammelt und so lange mit gekühlter konzentrierter Salzsäure gewaschen wurde, bis der Filterrückstand von der dunklen Extraktmasse völlig befreit war. Die mit Hilfe der Pumpe möglichst gut abgesaugten und miteinander vereinigten Salzrückstände, welche offenbar zum allergrößten Teil aus mineralischen Salzen bestanden, betrugen aus beiden Portionen zusammen 360 g (Salzrückstand A). Die der Hauptsache nach entsalzte und im Vakuum bis zur Syrupdicke eingeengte Flüssigkeit löste sich in heißem absolutem Alkohol selbst unter gleichzeitigem Einleiten von Salzsäuregas nur sehr langsam vollständig auf und aus der mit Salzsäuregas bereits gesättigten alkoholischen Lösung schied sich beim Abkühlen derselben ein Teil der Extraktmasse wieder aus. Es mußten daher weitere Mengen Alkohol zugesetzt und das Einleiten von Salzsäuregas fortgesetzt werden. Zur völligen Lösung der Extraktmasse P_I waren $2^1/_4$ l und der Extraktmasse P_{II} sogar fast 3 l absoluter Alkohol erforderlich. Die mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Flüssigkeiten blieben drei Tage bei Zimmertemperatur ruhig stehen.

Der inzwischen entstandene Bodensatz wurde abfiltriert und so lange mit Alkohol

[1]) Diese Bezeichnung ist im folgenden beibehalten. Operationen oder Präparate etc., welche die Bezeichnung P_I oder P_{II} tragen, beziehen sich auf die eine oder die andere Portion, der sie angehören.

gewaschen, bis das Filtrat nur noch wenig gefärbt erschien und schließlich möglichst gut abgesaugt. Er bestand vorwiegend aus Mineralsalzen und betrug aus beiden Portionen zusammen 150 g (Salzrückstand B). Das starke Abkühlen der mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung behufs Abscheidung des salzsauren Glykokollesters unterließ ich absichtlich. Erstens dürfte diese Behandlung in Anbetracht dessen, daß, wie weiter unten gezeigt wird, sich bei der Hydrolyse des Fleischextraktes verhältnismäßig nur wenig Glykokoll bildet, bei der großen Flüssigkeitsmenge keinen Erfolg haben und zweitens, selbst wenn sich der salzsaure Glykokollester abgeschieden hätte, wäre er in dem aus mineralischen Salzen und bei der niedrigen Temperatur auch aus der teilweise ausgeschiedenen zähflüssigen Extraktmasse bestehenden Bodensatze enthalten und seine Isolierung mit Umständlichkeiten verbunden gewesen. Beim nachfolgenden Destillieren der salzsauren alkoholischen Lösung im Vakuum nahm der Vorlauf zum Schlusse eine ölige Beschaffenheit an und ich habe deshalb die letzten Fraktionen des Vorlaufes aufgefangen, um sie einer Untersuchung zu unterziehen (Salzsaurer Vorlauf). Der Destillationsrückstand wurde demselben Veresterungsprozesse nochmals unterworfen, wobei diesmal zu seiner Lösung viel weniger Alkohol nötig war, nämlich je $1^1/_2$ l. Auch nach dieser zweiten Veresterung wurden die letzten Anteile des Vorlaufes wegen ihrer öligen Beschaffenheit aufgefangen und zu den nach der ersten Veresterung gewonnenen hinzugefügt.

Die weitere Verarbeitung des Destillationsrückstandes auf Aminosäureester geschah genau nach der Vorschrift von E. Fischer. Es wurden dabei aus den beiden Portionen Fleischextrakt folgende Ester-Fraktionen erhalten:

P_I			P_{II}		
Fraktion I	bis 40° des Wasserbades	—	Fraktion I	bis 40° des Wasserbades	—
„ II	„ 61° der Dämpfe	43,2 g	„ II	„ 61° der Dämpfe	45,0 g
„ III	„ 67° „ „	10,6 „	„ III	„ 71° „ „	15,8 „
„ IV	„ 90° „ „	12,2 „	„ IV	„ 100° „ „	11,5 „
„ V	„ 115° „ „	10,1 „	„ V	„ 131° „ „	12,8 „
„ VI	„ 170° „ „	26,5 „	„ VI	„ 182° „ „	23,5 „
	Im ganzen	102,6 g		Im ganzen	108,6 g

Der Druck schwankte während der Destillation zwischen 8 und 10 mm. Bei der Destillation der Ester P_I wurde mangels einer Vorrichtung beim Wechseln der Vorlage die Destillation jedesmal unterbrochen. Dagegen fand die Destillation der Ester P_{II} mit Hilfe des Skraup'schen Vorstoßes, der sich vorzüglich bewährte, ohne Unterbrechung bezw. Druckverminderung statt. Als Durchleitungsgas zur Vermeidung des Siedeverzuges diente Wasserstoff. Da ich befürchtete, daß durch die nicht ganz gleichartige Destillation die sich entsprechenden Fraktionen P_I und P_{II} nicht die ganz gleiche Zusammensetzung haben dürften, verarbeitete ich die Fraktionen P_I und P_{II} zum größten Teile voneinander gesondert, was allerdings zu einer Zersplitterung des Materials und zeitraubenden Untersuchung führte. Das Vermischen der Ester P_I und P_{II} und nochmaliges Destillieren derselben unterließ ich, da mich ein durch einen unglücklichen Zufall, gegen den man trotz der größten Vorsicht nicht immer geschützt ist, etwa herbeigeführter Verlust um so schwerer treffen würde, als ich derartige Arbeiten neben meinen amtlichen Pflichten auszuführen genötigt bin.

Zum Schlusse der Destillation der Fraktion IV begannen sich an den kälteren Teilen des Kühlrohres aus dem übergehenden dicken Öle Krystallblättchen auszu-

scheiden, welche das Kühlrohr zu verstopfen drohten. Ich habe daher die Vorlage gewechselt, sodaß dieser krystallisierte Körper zum größten Teil in die Fraktion V hineingelangte. Wie weiter unten gezeigt wird, gelang es denselben zu isolieren. Seine Menge war indes gering. Die Fraktion I bestand hauptsächlich aus Alkohol und ich habe sie deshalb zu den übrigen Estern nicht hinzugerechnet. Da 1780 g Extrakt und mit ihm nach den früheren Berechnungen 182 g „Albumosen" verarbeitet wurden und, wie aus den Arbeiten von E. Fischer, seinen Schülern und anderen zu ersehen ist, die Estermenge niemals das Gewicht des Ausgangsmaterials übersteigt, sondern stets weniger beträgt, indes sehr variiert und bis unter die Hälfte des Gewichtes des in Arbeit genommenen Materials sinkt, und da ferner die aus dem Fleischextrakte gewonnene Estermenge 211 g beträgt, haben zweifellos auch andere Bestandteile des Fleischextraktes an der Esterbildung in nicht unbeträchtlichem Grade teilgenommen. Um den in Form von Estern vorhandenen Stickstoff zu bestimmen, entnahm ich den Fraktionen I, II und III (P_I) ein Zwanzigstel des Gewichtes. Da jedoch die Fraktion I noch ammoniakhaltig zu sein schien und zur einwandfreien Bestimmung des „Ester-Stickstoffs" erst Vorversuche nötig gewesen wären, zu welchen ich von den Estern keine weitere Menge verwenden wollte, gab ich dieses Vorhaben wieder auf, um die Versuche in einer späteren Zeit mit einer neuen Partie Fleischextrakt aufzunehmen. Die Bestimmung des gesamten „Ester-Stickstoffs" dürfte sich bei derartigen Arbeiten überhaupt empfehlen, da die Berechnung des Stickstoffs aus den Aminosäuren wegen der großen Verluste, welche mit deren Reindarstellung verbunden sind, viel zu niedrige Zahlen gibt.

1. Untersuchung des salzsauren Vorlaufes des veresterten Extraktes.

Wie schon oben erwähnt wurde, nahm zum Schluß der Destillation der mit Salzsäuregas gesättigten Extraktlösung der Vorlauf eine ölige Beschaffenheit an. Ich vereinigte daher die Destillate zu mehreren Fraktionen, von denen die Fraktion A die letzten, die Fraktion B die vorletzten Anteile des Vorlaufes enthielten. Beide Fraktionen wurden im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, die öligen Rückstände in der Kälte mit konzentrierter Kaliumkarbonatlösung, außerdem mit festem Kaliumkarbonat und nachher mit viel zuvor in Eis gekühltem Äther vermischt. Die mit Natriumsulfat entwässerte ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers die Ester als ölartigen Rückstand.

a) Ester der salzsauren Fraktion A.

Die Ester wurden mit etwa $1^1/_2$ l Wasser vermischt. Sie lösten sich nicht vollständig auf, indem ein Teil in Form von Tröpfchen an der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit schwamm, die erst nach zehnstündigem Kochen am Rückflußkühler verschwanden. Darauf destillierte ich die größere Menge des Wassers ab, sodaß ungefähr 250 ccm als wässeriger Destillationsrückstand verblieben. Aus demselben schieden sich wieder die öligen Tröpfchen ab und er wurde deshalb mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Auf diese Weise entstanden zwei weitere Fraktionen:

1. die ätherische Ausschüttelung des Destillationsrückstandes,
2. der ausgeätherte Destillationsrückstand.

Da sich beim Destillieren der wässerigen Flüssigkeit im Kühlrohr etwas von einer weißen Substanz angesammelt hatte, wurde auch das Destillat mehrmals mit Äther

ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben etwa 0,5 g eines Syrups. Das ausgeätherte Destillat wurde mit 40 g Baryumhydroxyd zwei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt und darauf der überschüssige Baryt aus stark verdünnter heißer Lösung mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumkarbonat ergab nach dem Eindampfen ein leicht lösliches Baryumsalz neben einem unlöslichen Rückstand, der aus Baryumkarbonat bestand. Nach dem genauen Ausfällen des Baryts aus der wässerigen Lösung des Baryumsalzes verblieben als Abdampfrückstand etwa 0,5 g einer gelatinösen Masse, die ich nicht weiter untersuchte.

1. Die ätherische Ausschüttelung des Destillationsrückstandes hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 2—3 g einer syrupartigen Flüssigkeit, welcher auch noch der aus der ätherischen Ausschüttelung des Destillates erhaltene Syrup hinzugefügt wurde. Bis zum nächsten Tage schieden sich aus der dicklichen Flüssigkeit Krystalle ab, die sich auf Zusatz von Wasser leicht lösten, während ein Teil in Form eines Öles ungelöst blieb. Dem wässerigen Gemische fügte ich etwa 15 g Baryumhydroxyd zu und erwärmte das Ganze zwei Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflußkühler. Dabei schied sich ein grob krystallisiertes Baryumsalz ab, welches abfiltriert und in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Es blieb eine kleine Menge eines schmutzigfarbigen Öles ungelöst zurück, welches durch Filtration leicht von der salzsauren Flüssigkeit getrennt werden konnte. Die letztere schüttelte ich mehrmals mit Äther aus. Da die letzte Ausschüttelung nach dem Abdunsten des Äthers noch immer eine merkliche Menge einer krystallisierten organischen Substanz hinterließ, dampfte ich die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, zog den Rückstand mit Alkohol aus und behandelte die nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückgebliebene Substanz mit Äther, wobei sie bis auf einen geringen Rückstand in Lösung ging. Sämtliche ätherische Lösungen, die sich bei der Verarbeitung des Baryumsalzes ergeben hatten, wurden miteinander vereinigt. Sie hinterließen nach dem Verjagen des Äthers einen krystallinischen Körper, der nochmals in Äther gelöst und schließlich aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die reine krystallisierte Substanz betrug 0,23 g und die Mutterlauge ergab noch 0,12 g Trockenrückstand. Das schön krystallisierte Präparat zeigte alle Eigenschaften der Bernsteinsäure und schmolz bei 181°.

0,15 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 19,7 ccm einer Barytlösung, von der 40 ccm 10,25 ccm 1/2 N.-Schwefelsäure entsprachen. Es wurden somit 0,1489 g der angewendeten Substanz, als Bernsteinsäure berechnet, durch Titration wieder gefunden. Das durch Abdampfen der genau mit Baryt neutralisierten Lösung erhaltene Salz hatte die Krystallformen und, wie die nachstehende Analyse zeigt, auch die Zusammensetzung des Bernsteinsauren Baryums.

0,2838 g Baryumsalz gaben 0,2612 g Baryumsulfat.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Bernsteinsaures Baryum ($BaC_4H_4O_4$)
Baryum	54,12 %	54,15 %

Das Filtrat von den zuerst erhaltenen groben Krystallen, aus denen die Bernsteinsäure isoliert wurde, verdünnte ich stark mit siedend heißem Wasser, fällte den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampfte die filtrierte Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ein, in der Hoffnung, die letzten Reste der Bernsteinsäure als Baryumsalz abscheiden zu können. Es entstand bis zum nächsten Tage keine merkliche Krystallisation. Es wurde deshalb aus der heißen wässerigen Lösung dieses Abdampfrück-

standes der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und die filtrierte Flüssigkeit bis zur Bildung eines Syrups eingedampft. Aus diesem schieden sich nach mehrtägigem ruhigem Stehen nadelförmige Kryställchen ab, in denen ich die Bernsteinsäure vermutete. Ich neutralisierte daher den stark saueren Syrup mit Barytlösung und verdünnte die Lösung zu zwei Drittel mit Alkohol. Aus dem entstandenen nicht großen Niederschlage konnte durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure, Ausziehen der vom Baryumsulfat abfiltrierten und vorher entsprechend eingeengten Flüssigkeit mit Äther, ferner durch Umkrystallisieren der aus der ätherischen Lösung gewonnenen Substanz aus Wasser noch 0,04 g eines Körpers erhalten werden, der bei 181,5° schmolz, dessen Baryumsalz die Krystallformen des Baryumsuccinates besaß und der somit aus Bernsteinsäure bestand.

Das alkoholische Filtrat von dem baryumhaltigen Niederschlage wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit Wasser verdünnt und aus der heißen Lösung der Baryt mit Zinksulfat genau ausgefällt. Die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit ergab nach dem Eindampfen einen schön in Prismen krystallisierenden Körper, dessen Menge, möglichst gut von der Mutterlauge befreit, 1,74 g betrug. Er wurde aus wässeriger Lösung umkrystallisiert und im Exsikkator über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet. Der Körper ist, wie die folgende Analyse zeigt, mit Fleischmilchsaurem Zink identisch:

0,3624 g Substanz verloren bei 110° 0,0468 g an Gewicht,
0,3448 „ „ gaben „ 0,1004 „ Zinkoxyd (ZnO).

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Fleischmilchsaures Zink $[Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O]$
Wasser	12,91 %	12,9 %
Zink	23,36 „	23,3 „

2. Der ausgeätherte Destillationsrückstand hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup, aus dem sich nach einigen Tagen Kryställchen auszuscheiden begannen, die sich nach etwa zehn Tagen soweit vermehrten, daß der ganze Syrup mit ihnen durchsetzt war. Von dem dickflüssigen Anteil konnten sie durch starkes Absaugen mit Hilfe der Pumpe unschwer in Form einer weißen flaumigen Substanz getrennt werden. Das Gewicht derselben betrug 0,87 g. Durch Krystallisation aus Wasser gereinigt, zeigte die Substanz alle Eigenschaften der Bernsteinsäure. Der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation lag bei 181,5°, der der zweiten bei 182°.

0,2 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 26,2 ccm Barytlösung[1]) entsprechend 0,1981 g Bernsteinsäure.

Die Analyse des aus der mit Baryt neutralisierten Lösung der Substanz in der schon angeführten Weise dargestellten Baryumsalzes lieferte folgendes Ergebnis:

0,28 g Baryumsalz gaben 0,2576 g Baryumsulfat ($BaSO_4$).

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Bernsteinsaures Baryum ($BaC_4H_4O_4$)
Baryum	54,09 %	54,15 %

Der von der ausgeschiedenen Bernsteinsäure abgesaugte flüssige Anteil des ursprünglichen Gemenges wurde mit Barytlösung neutralisiert und die Lösung zu zwei Drittel mit Alkohol vermischt. Das dabei ausgeschiedene Baryumsalz zersetzte ich mit

[1]) 40 ccm der Barytlösung entsprachen 10,25 ccm 1/2 N.-Schwefelsäure. — Vergl. S. 401.

verdünnter Schwefelsäure und verfuhr in der schon angegebenen Weise. Die durch Krystallisation gereinigte, 0,043 g betragende Substanz schmolz bei 182° und bestand, wie die nähere Untersuchung ergab, ebenfalls aus Bernsteinsäure.

Das alkoholhaltige Filtrat vom Baryumniederschlage wurde von Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und das Baryum aus der Lösung mit Zinksulfat genau ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat ergab nach dem Einengen bis zur Krystallisation ein schön krystallisiertes Zinksalz, welches möglichst gut von der Mutterlauge abgesaugt, 13,5 g wog. Es wurde umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Exsikkator bei gewöhnlichem Druck getrocknet. Die nachstehende Analyse beweist hinlänglich die Identität dieses Salzes mit Fleischmilchsaurem Zink.

0,9902 g Substanz verloren bei 110° 0,129 g Wasser und gaben 0,2884 g Zinkoxyd (ZnO)
0,8994 „ „ „ „ „ 0,117 „ „ „ „ 0,2622 „ „ „

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Fleischmilchsaures Zink $[Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O]$
Wasser	13,03 und 13,01 %	12,9 %
Zink	23,37 „ 23,39 „	23,3 „

Die Mutterlauge von der zuerst erhaltenen Krystallisation (13,5 g) ergab nach weiterem Einengen noch 2 g Zinksalz.

0,9040 g dieses im Exsikator getrockneten Zinksalzes verloren bei 110° 0,118 g, entsprechend 13,05 % Wasser.

b) Ester der salzsauren Fraktion B.

Die Ester wurden direkt durch zweistündiges Kochen mit Barytlösung verseift. Dabei schied sich kein Baryumsalz aus, welches für die Anwesenheit der Bernsteinsäure gesprochen hätte. Aus der durch Wasserzusatz stark verdünnten Lösung wurde der überschüssige Baryt in der Hitze mit Kohlensäure ausgefällt und die auf ein entsprechendes Volumen eingedampfte filtrierte Flüssigkeit mit der dreifachen Menge Alkohol vermischt. Nach mehrstündigem ruhigem Stehen der Flüssigkeit entstand nur ein unbedeutender Niederschlag, welchen ich wie das aus der Fraktion A erhaltene Baryumsuccinat behandelte. Die aus demselben erhaltene Menge einer krystallinischen Substanz war nur gering. Das alkoholhaltige Filtrat wurde in der schon bekannten Weise auf Zinksalz verarbeitet.

Die drei möglichst gut von der Mutterlauge abgesaugten Krystallisationen betrugen zusammen 5 g. Ihre Analyse lieferte nach dem Trocknen im Exsikkator folgendes Ergebnis:

0,6440 g der I. Krystallisation verloren bei 110° 0,0838 g und gaben 0,1877 g Zinkoxyd (ZnO)
0,6896 „ „ II. „ „ „ „ 0,0892 „
0,5430 „ „ III. „ „ „ „ 0,0712 „ „ „ 0,1570 „ „ „

Demnach:	Gefunden in %			Berechnet für Fleischmilchsaures Zink $[Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O]$
	I	II	III	
Wasser	13,01	12,94	13,11 %	12,9 %
Zink	23,38	—	23,20 „	23,3 „

Die Mutterlaugen von den letzten Krystallisationen des Milchsauren Zinks, erhalten aus den beiden Fraktionen A und B — wobei zwei Mutterlaugen auf die Fraktion A und eine Mutterlauge auf die Fraktion B entfallen —, wurden gesondert in gleichartiger Weise behandelt. Die bis zur Trockne eingedampften Mutterlaugenrückstände

extrahierte ich mit Alkohol, wobei nicht viel Unlösliches zurückblieb, schüttelte den Destillationsrückstand der alkoholischen Lösung zunächst mit Äther, der nur eine kleine Menge einer syrupartigen Flüssigkeit dem Rückstande entzog, und dann mit Wasser. Es entstand eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag ausschied, dessen Gewicht nach dem Trocknen bei keiner der Proben 0,1 g überstieg. Das eingedampfte wässerige Filtrat bildete einen Syrup, der erst nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe bestand aus einem Zinksalz, dessen Krystallformen von denen des Milchsauren Zinks verschieden waren. Die Untersuchung dieses Zinksalzes ist derzeit noch ausständig.

Die Ester, welche in den letzten Anteilen des salzsauren Vorlaufes des veresterten Extraktes enthalten waren, bestanden vorwiegend aus Milchsäureester. Unter ihnen fand sich auch der Bernsteinsäureester. Dieses Ergebnis der Untersuchung ist leicht verständlich. Denn die Milchsäure ist ein natürlicher Bestandteil des Fleischextraktes und was die Bernsteinsäure betrifft, wurde sie im Fleischextrakte schon von Weidel, später auch von anderen Forschern nachgewiesen.

2. Untersuchung der Aminosäureester.

Fraktion I.

Diese Fraktion enthielt noch viel Alkohol. Zur Prüfung auf Glykokollester wurden 5 g der Fraktion P_{II}, welche im ganzen 51 g betrug, entnommen und mit Salzsäuregas gesättigt. Aber selbst nach 24-stündigem Stehen in der Winterkälte von -6^0 und nachträglichem Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung und Impfen der Probe mit Salzsaurem Glykokollester konnte keine Krystallisation erzielt werden. Der übrige Teil dieser Fraktion, sowie auch die Fraktion P_I wurden mit je etwa 1 l Wasser vermischt, wobei eine schwache milchige Trübung eintrat, die aber während des achtstündigen Kochens am Rückflußkühler verschwand. Die Flüssigkeiten, welche die Aminosäuren enthielten, wurden bis auf etwa $^1/_4$ ihres ursprünglichen Volumens abdestilliert. Den vereinigten Destillaten setzte ich Barythydrat zu, erhitzte die Lösung zwei Stunden im kochenden Wasserbade und fällte den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus. Als Abdampfrückstand des Filtrates vom Baryumkarbonat hinterblieb eine in Wasser leicht lösliche, dickflüssige Masse, aus deren stark verdünnter, wässeriger Lösung das noch vorhandene Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt wurde. Die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit hinterließ etwa 1 g eines stark sauren Syrups, den ich bisher noch nicht untersuchte.

Die Destillationsrückstände ergaben nach dem Eindampfen und einstündigem Trocknen im Wassertrockenschrank 2,2 und 4,2 g einer krümmeligen Masse, die neben krystallisierten Aminosäuren auch noch eine zähflüssige Masse enthielt. Beide Produkte wurden zur Beseitigung der die Krystallisation der festen Aminosäuren hindernden Körper von dickflüssiger Konsistenz mit kaltem Alkohol extrahiert (Alkoholischer Auszug A) und die auf dem Filter zurückgebliebenen Aminosäuren mit Alkohol ausgekocht (Alkoholischer Auszug B). Die in heißem Alkohol unlöslichen Rückstände C betrugen 0,22 und 1,2 g.

Alkoholischer Auszug A. Die beiden vereinigten alkoholischen Auszüge P_I und P_{II} hinterließen nach dem Verjagen des Alkohols einen dicken Syrup, welcher mit Äther geschüttelt an den letzteren nur eine geringe Menge einer öligen Substanz abgab. Aus demselben schieden sich nach einigen Tagen krystallisierte Körper aus und

er wurde deshalb mit möglichst wenig kaltem Alkohol behandelt. Der ungelöst zurückgebliebene Rückstand betrug nach dem Trocknen 0,4 g. Der aus der alkoholischen Lösung zurückgewonnene Syrup (ungefähr 2—3 g) blieb selbst nach mehreren Tagen unverändert. Derselbe wurde in Wasser unter gleichzeitigem Zusatz von etwa 7 g Baryumhydroxyd gelöst und diese Lösung zwei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Die stark verdünnte, vorher vom überschüssigen Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure befreite Lösung dampfte ich bis zur Syrupdicke ein und, nachdem bis zum nächsten Tage keine sichtbare Krystallisation eingetreten war, behandelte ich den Rückstand mit 70 %-igem Alkohol. Es blieb nur wenig Unlösliches zurück und selbst nach mehrstündigem ruhigem Stehen bildete sich kein Niederschlag. Bernsteinsäure konnte somit in dem ursprünglichen Syrup nicht enthalten gewesen sein. Nach dem Verjagen des Alkohols, Verdünnen des wässerigen Rückstandes mit Wasser, genauem Ausfällen des Baryums aus der Lösung mit Schwefelsäure und Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit blieb der ursprüngliche Syrup als Rückstand zurück. Ich suchte nun aus demselben bezw. aus seiner wässerigen Lösung durch Kochen mit Zinkoxyd etwaige krystallisierbare Salze zu gewinnen. Als Abdampfrückstand der filtrierten Lösung wurde eine zähe, nicht krystallisierende Masse erhalten. Es wurde daher die ursprüngliche Substanz durch Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff wiederhergestellt. Dieser Syrup konnte somit auch nicht aus Milchsäure bestanden haben. Da sich seine Menge durch die mehrfachen Operationen noch vermindert hatte und in der nächsten Esterfraktion sich ein derartiger Syrup in reichlicher Menge vorzufinden schien, unterließ ich vorderhand seine weitere Untersuchung.

Der oben erwähnte nach dem Behandeln des aus dem Auszuge A erhaltenen Syrups mit wenig Alkohol ungelöst gebliebene Anteil (0,4 g) wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Kupferkarbonat gekocht. Aus dem eingeengten Filtrate schied sich ein schwerer lösliches Kupfersalz aus, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine in fettigen Blättchen krystallisierende und unter Zersetzung schmelzende Substanz ergab (0,05 g). Ihr Schmelzpunkt lag in zugeschmolzener Kapillare bei 259°.

0,0408 g bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Aminovaleriansäure ($C_5H_{11}O_2N$)
Stickstoff	12,0 %	11,97 %

Wenn auch das Vorhandensein der Aminovaleriansäure wahrscheinlich ist, erscheint es dennoch gewagt, aus der bloßen Stickstoff-Bestimmung in der geringen Substanzmenge den Nachweis dieser Säure als sicher hinzustellen. Die aus der Mutterlauge des schwerer löslichen Kupfersalzes zurückgewonnenen Aminosäuren bildeten ein unreines Präparat, welches einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, nur geringe Mengen Substanzen ergab, deren einheitliche Zusammensetzung sehr fraglich war.

Alkoholischer Auszug B. Die Untersuchung der beiden heißalkoholischen Auszüge P_I und P_{II} nahm ich gesondert vor. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung in heißen Alkohol gegossen, das ausgeschiedene K_1 abfiltriert und das Filtrat bis zur nächsten Ausscheidung K_2 eingeengt und dies bei P_{II} noch wiederholt. Auf diese Weise lieferte P_I drei Unterfraktionen, P_{II} dagegen vier. Von den drei Unterfraktionen von P_I war K_1 nur gering, K_3 ebenfalls gering und überdies stark verunreinigt. Die Lösung der Ausscheidung K_2 wurde mit Kupferkarbonat gekocht. Das erhaltene Kupfersalz war leicht löslich

und wurde in zwei Krystallisationen (a und b) geteilt. Die daraus zurückgewonnenen und aus Wasser umkrystallisierten Säuren (0,1 und 0,22 g) bildeten Prismen. Der Schmelzpunkt der beiden Präparate war derselbe, nämlich 237° C.

0,1 g des zweiten Präparates verbrauchten nach Kjeldahl 4,5 ccm 1/4 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Stickstoff	15,75 %	15,73 %

Von den vier Unterfraktionen von P_{II} war K_4 stark verunreinigt und wurde daher nicht untersucht. Aus den übrigen wurden die Kupfersalze dargestellt. K_2 lieferte neben einem leicht löslichen eine kleine Menge eines schwer löslichen Kupfersalzes, während die übrigen Präparate nur leicht lösliche Kupfersalze ergaben. Die aus den Kupfersalzen zurückgewonnenen Aminosäuren krystallisierte ich aus Wasser um. K_1 wurde in zwei Krystallisationen getrennt, von denen die erste bei 204°, die zweite bei 249° in zugeschmolzener Kapillare unter Zersetzung schmolz. Die Menge dieser Substanzen war für eine weitere Untersuchung zu gering. K_3 bildete die stärkste Fraktion und ergab 0,48 g in Prismen krystallisierende Substanz, die in geschlossener Kapillare unter Zersetzung bei 235° schmolz und deren Analyse folgende Werte ergab:

0,1500 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 16,75 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1922 „ „ gaben 0,2822 g Kohlensäure und 0,1376 g Wasser.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Stickstoff	15,63 %	15,73 %
Kohlenstoff	40,05 „	40,45 „
Wasserstoff	7,95 „	7,87 „

Die gefundenen Zahlen nähern sich sehr denen des Alanins. Diese Substanz dürfte aus einem nicht ganz reinen Alanin bestehen. Der Schmelzpunkt erscheint allerdings niedrig. Doch muß bedacht werden, daß schon geringfügige Verunreinigungen den Schmelzpunkt von Körpern, die unter Zersetzung schmelzen, enorm erniedrigen können. Bei der geringen Menge des Präparates war es nicht möglich ein völlig reines Produkt herzustellen.

Rückstand C. Den in heißem Alkohol unlöslichen Rückstand P_I (0,22 g) reinigte ich durch Herstellung des Kupfersalzes und Umkrystallisieren der daraus wiedergewonnenen Säure. Sie schmolz bei 250° und enthielt 15,38 % Stickstoff, nach Kjeldahl bestimmt.

Der zweite Rückstand P_{II} (1,2 g) bestand, im Mikroskope untersucht, aus prismatischen Krystalltrümmern; er wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Das Präparat schmolz in geschlossener Kapillare bei 250° und seine Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

0,1000 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 11,4 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1958 „ „ gaben 0,2854 g Kohlensäure und 0,1378 g Wasser.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Stickstoff	15,96 %	15,73 %
Kohlenstoff	39,75 „	40,45 „
Wasserstoff	7,82 „	7,87 „

Es dürfte ein Alanin vorliegen, dem noch etwas Glykokoll beigemengt ist. Das Glykokoll erhöht in derartigen Gemengen den Stickstoffgehalt, setzt dagegen den Kohlenstoffgehalt herab.

Wie schon oben bemerkt wurde, suchte ich den Nachweis von Glykokoll durch Einleiten von Salzsäuregas in die ursprüngliche Ester-Fraktion zu führen. Das Er-

gebnis war negativ. Dies dürfte einerseits auf den allzu verdünnten Zustand der Ester bezw. auf die große Menge Alkohol, welche in dieser Fraktion noch enthalten war, andererseits auf den allzu niedrigen Gehalt an Glykokollester in dem Estergemenge zurückzuführen sein. Denn die analysierten Präparate wiesen durchweg einen viel zu niedrigen Stickstoff- und einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt auf, als dieser bei einem höheren Prozentsatze an Glykokoll in den Substanzen vorhanden gewesen wäre. Glykokoll verlangt 18,67 % Stickstoff und 32 % Kohlenstoff. Die durch die Analyse der Präparate ermittelten Werte weichen von diesen Zahlen wesentlich ab, stehen aber denen des Alanins sehr nahe. Es ist auch nicht anzunehmen, daß beim Extrahieren der rohen Aminosäuren mit Alkohol das Glykokoll in die alkoholische Lösung hineingelangte. Denn das Glykokoll ist in Alkohol sehr schwer löslich und ist beim Fällen eines Alanin-Glykokoll-Gemenges mit Alkohol der Hauptsache nach in der ersten Ausscheidung enthalten.

Im ganzen bildete das Alanin den Hauptbestandteil der festen Aminosäuren der Fraktion I. Neben ihm läßt sich noch Glykokoll und vielleicht auch Aminovaleriansäure vermuten. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der rohen Aminosäuren bestand aus einer syrupdicken Masse, deren Natur ich bis jetzt nicht festgestellt habe.

Fraktion II.

5 g der Ester P_{II} wurden mit der gleichen Menge absolutem Alkohol verdünnt. Aus dieser Lösung suchte ich den etwa vorhandenen Glykokollester wie in der Fraktion I abzuscheiden. Erst bei einer Abkühlung der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung auf —20° entstanden einige Krystallnädelchen, die sich aber, bevor die Temperatur 0° erreichte, wieder auflösten. Aus diesem Befunde konnte geschlossen werden, daß sich unter den Estern nur unbedeutende Mengen Glykokollester vorfanden und ich zog daher vor, das Glykokoll nach der Verseifung der Ester aus den Aminosäuren zu isolieren. Der Rest der Ester P_{II} und die Ester P_I wurden mit je etwa 1 l Wasser durch 8-stündiges Kochen am Rückflußkühler verseift. P_I ergab 23,42 g und P_{II} 24,8 g Rohaminosäuren, denen wie den Aminosäuren der Fraktion I eine zähflüssige Masse anhaftete. Um die festen Aminosäuren von der letzteren zu trennen, rührte ich das Produkt mit kaltem Alkohol an, brachte das Unlösliche (A) auf ein Filter und wusch es mit Alkohol nach (Lösung B).

A. In kaltem Alkohol unlöslicher Teil der rohen Aminosäuren.

Der unlösliche Rückstand wurde in mehrere Teile geteilt, in viel Wasser gelöst und die Lösungen mit Kupferkarbonat eine Stunde gekocht. Das nach dem Filtrieren der siedend heißen Flüssigkeiten rückständige überschüssige Kupferkarbonat wurde mit Wasser ausgekocht. Es kam nämlich vor, daß bei einer Partie sich dem Kupferkarbonat ein sehr schwer lösliches Kupfersalz beigemengt hatte und es bedurfte eines mehrmaligen Auskochens, um das letztere dem Kupferkarbonate zu entziehen. Während des Eindampfens der Filtrate schied sich ein in Schüppchen krystallisierendes, in Wasser schwer lösliches, Kupfersalz aus, welches im Exsikkator bei gewöhnlichem Druck getrocknet, beim nachträglichen Trocknen bei 120° nicht mehr an Gewicht abnahm und somit auch kein Krystallwasser enthielt.

P_I lieferte zwei Krystallisationen des schwerlöslichen Kupfersalzes, 1,3 und 1,6 g im lufttrockenen Zustande.

0,1995 g des **ersten** bei 120° getrockneten Kupfersalzes gaben 0,0500 g Kupferoxyd.
0,0988 „ „ **zweiten** „ „ „ „ „ 0,0264 „ „

Das erste Kupfersalz enthielt demnach 20,01 % Kupfer und kam somit dem Leucinkupfer, welches 19,6 % Kupfer verlangt, recht nahe. Das zweite Kupfersalz hatte einen Kupfergehalt von 21,34 % und stimmt mit dem Kupfergehalt des Aminovaleriansauren Kupfers gut überein. Die aus den Kupfersalzen zurückgewonnenen Aminosäuren wurden der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Das Kupfersalz I lieferte folgende 4 Krystallisationen:

Krystallisation	I	II	III	IV
Menge	gering	0,11 g	0,37 g	—
Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare)	259,5°	259—260°	258—259°	260°

Die Krystallisation II bestand aus besonders schönen und großen blätterigen Krystallen.

0,0980 g der Krystallisation II verbrauchten nach **Kjeldahl** 8,0 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1038 „ „ „ III „ „ „ 8,3 „ „ „
0,1608 „ „ „ „ gaben 0,3184 g Kohlensäure und 0,1402 g Wasser.

Demnach:	Gefunden		Berechnet für	
	II	III	**Leucin** ($C_6H_{13}NO_2$)	**Aminovaleriansäure** ($C_5H_{11}NO_2$)
Stickstoff	11,42 %	11,20 %	10,69 %	11,97 %
Kohlenstoff	—	54,01 „	54,96 „	51,28 „
Wasserstoff	—	9,69 „	9,92 „	9,40 „

Die aus dem zweiten schwerlöslichen Kupfersalz (1,6 g) zurückgewonnenen und fraktioniert krystallisierten Aminosäuren hatten fast denselben Schmelzpunkt wie die vorhergehenden, nämlich:

Krystallisation	I	II	III	IV
Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare) .	260°	259°	257°	260°

P_{II} lieferte ein analoges schwerlösliches Kupfersalz (2,1 g lufttrocken) und bestand aus drei Fraktionen, von denen die beiden letzten nur klein waren und deshalb beide mit der ersten Fraktion vereinigt wurden.

0,096 g des bei 120° getrockneten Kupfersalzes lieferten 0,0258 g Kupferoxyd oder 21,46 % Kupfer, entsprechend dem Kupfergehalt des Aminovaleriansauren Kupfers. Die Krystallisationen der zurückgewonnenen Aminosäuren hatten folgende Schmelzpunkte:

Krystallisation	I	II	III
Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare)	258°	259°	260°

Die ersten zwei Krystallisationen wurden miteinander vereinigt. Die Bestimmung des Stickstoffs in dem Gemenge lieferte folgendes Ergebnis:

0,104 g Substanz verbrauchten nach **Kjeldahl** 8,45 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure, entsprechend 11,37 % Stickstoff.

Die aus den drei schwerlöslichen Kupfersalzen gewonnenen Körper hatten fast denselben Schmelzpunkt und einen ziemlich übereinstimmenden Stickstoffgehalt. Auch ihre Krystallformen waren, unter dem Mikroskope betrachtet, voneinander kaum verschieden und es war kein Merkmal vorhanden, welches auf ein Gemenge verschiedener Körper hindeuten würde. Insbesondere die Krystallisation II des aus dem ersten Kupfersalze P_I dargestellten Präparates erweckte den Eindruck eines einheitlichen Körpers.

Entsprechend den Schmelzpunkten ist auch der Gehalt an Stickstoff der analysierten Präparate nicht sehr verschieden. Die nachträglich ausgeführte Elementaranalyse des einen Präparates lehrte aber, daß trotz der übereinstimmenden Eigenschaften doch nur ein Gemenge oder eine komplexe Verbindung vorliegt, vermutlich ein Gemisch von Leucin mit Aminovaleriansäure. Aus dem Kohlenstoffgehalte des einen analysierten Präparates (vergl. oben II) berechnet, würde es 74,2 % Leucin und 25,8 % Aminovaleriansäure enthalten und der Formel $2\,C_5H_{11}NO_2 + 5\,C_6H_{13}NO_2$, welche 53,91 % Kohlenstoff, 11,05 % Stickstoff und 9,77 % Wasserstoff verlangt, sehr nahe kommen bezw. mit derselben gut übereinstimmen. Die Isolierung des Leucins gelingt noch eher, dagegen ist die Reindarstellung der Aminovaleriansäure aus solchen viel Leucin enthaltenden Gemengen mit Schwierigkeiten verbunden, wie dies schon aus den Arbeiten von E. Fischer über die Hydrolyse von Eiweißkörpern und anderen Stoffen nach der Ester-Methode hervorgeht, und ist bei einer kleinen Menge Substanz nur schwer möglich. Denn diese beiden Aminosäuren krystallisieren miteinander in der hartnäckigsten Weise. Um des Leucins habhaft zu werden, vereinigte ich alle aus den drei Kupfersalzen dargestellten Präparate, deren Schmelzpunkte zwischen 257 und 260° lagen und extrahierte das fein zerriebene Gemisch mit kaltem, dann mit siedendem Alkohol. Aus der heißen alkoholischen Lösung schieden sich bei Abkühlen glitzernde Krystalle in Form von breiten und flachen Prismen aus.

Die Substanz schmolz bei 262°. 0,1022 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8,1 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure, entsprechend 11,1 % Stickstoff.

Es hat sich somit im Vergleich zu den ursprünglichen Substanzen der Schmelzpunkt etwas erhöht, der Stickstoffgehalt erniedrigt.

Der in heißem Alkohol unlösliche Rückstand löste sich in Wasser schwieriger als das ursprüngliche Präparat. Die durch Umkrystallisation aus Wasser erhaltene Substanz schmolz bei 266° und ihre Analyse ergab Werte, welche mit denen des Leucins gute Übereinstimmung zeigen.

0,1056 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8,2 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

0,1700 g Substanz gaben 0,3422 g Kohlensäure und 0,1517 g Wasser.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucin ($C_6H_{13}NO_2$)
Stickstoff	10,87 %	10,69 %
Kohlenstoff	54,90 „	54,96 „
Wasserstoff	9,92 „	9,92 „

Zu anderen Bestimmungen, um die Art dieses Leucins festzustellen, reichte der Rest des Präparates nicht mehr aus. Alle von dieser Isolierung des Leucins abfallenden Rückstände, sowie die vorderhand zur Trockne eingedampften Mutterlaugen der ursprünglichen leucinhaltigen Präparate, welche aus den schwerlöslichen Kupfersalzen erhalten worden waren, vereinigte ich zu einem Gemisch, löste dieses in einer großen Menge Wasser auf und kochte die Lösung mit Kupferkarbonat. Das aus dem Filtrate sich zuerst abscheidende schwerlösliche Kupfersalz wurde abgehoben und mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene, in makroskopischen fettigen Blättchen schön krystallisierte Präparat enthielt kein Krystallwasser. Sein Kupfergehalt stimmte, wie das Ergebnis der folgenden Analyse zeigt, mit dem des Leucinkupfers gut überein.

0,2032 g Kupfersalz enthielten 0,0498 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Leucinkupfer [$Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$]
Kupfer	19,57 %	19,6 %

Zur Gewinnung der wahrscheinlich in den Filtraten neben Leucin noch enthaltenen Aminovaleriansäure wurde die Flüssigkeit nach und nach eingedampft und das sich ausscheidende schwerlösliche Kupfersalz jedesmal abgehoben, bis es den Charakter des Leucinkupfers verloren hatte. Durch ein Mißgeschick ging mir das schließlich erhaltene Präparat verloren und ich bin deshalb nicht in der Lage, die Frage zu beantworten, ob neben Leucin auch tatsächlich die Aminovaleriansäure vorhanden gewesen war.

Die Filtrate von den schwerlöslichen leucinhaltigen Kupfersalzen, welche zuerst aus den gesamten ursprünglichen mit kaltem Alkohol gewaschenen Aminosäuren gewonnen waren, wurden zur Trockne eingedampft und die beiden Rückstände P_I und P_{II} gesondert zweimal mit Alkohol durch zweistündiges Kochen am Rückflußkühler extrahiert. Es ging nur ein kleiner Teil der Kupfersalze in Lösung (Alkohollöslicher Teil der Kupfersalze. — Vergl. S. 414).

Der in Alkohol unlösliche Rückstand, welcher die Hauptmasse der Kupfersalze dieser Fraktion bildete, löste sich in Wasser leicht auf. Das sich beim Eindampfen zuerst ausscheidende Kupfersalz (Kupfersalz L), wurde auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit Hilfe der Pumpe gut abgesaugt. Die aus diesem Kupfersalze zurückgewonnenen und aus Wasser fraktioniert krystallisierten Aminosäuren gaben folgende Krystallisationen:

I. Krystallisation:	0,33 g,	Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare): 248°
II. „	0,13 „	„ „ „ „ 251°
III. „	0,60 „	„ „ „ „ 249°

Die Mutterlauge der letzten Krystallisation wurde mit heißem Alkohol vermengt. Die ausgeschiedene und aus Wasser umkrystallisierte Substanz (0,17 g) schmolz bei 256°. Der im Alkohol gelöst gebliebene ebenso behandelte Teil (0,15 g) hatte den Schmelzpunkt 264°. Die Mutterlaugen dieser beiden letzten Krystallisationen ergaben Abdampfrückstände, welche offenbar aus einem Gemenge verschiedener Körper bestanden.

Die III. Krystallisation bestand aus Prismen und das Ergebnis der folgenden Analyse führt zu der Annahme, daß ein nicht ganz reines Alanin vorliegt.

0,1584 g Substanz gaben 0,2402 g Kohlensäure und 0,1124 g Wasser.
0,1076 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 12,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	41,36 %	40,45 %
Wasserstoff	7,89 „	7,86 „
Stickstoff	15,62 „	15,73 „

Das dem eben untersuchten Kupfersalz L aus P_I entsprechende Kupfersalz aus P_{II} war der Menge nach verhältnismäßig gering. Die daraus zurückgewonnenen Aminosäuren hatten dieselben Eigenschaften wie die vorherigen; sie wurden in folgende Krystallisationen geteilt:

I. Krystallisation:	0,10 g,	Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare): 249°
II. „	0,30 „	„ „ „ „ 252°
III. „	0,23 „	„ „ „ „ 248°

Während diese drei Präparate in Prismen krystallisiert waren, zeigten die nächsten Krystallisationen, unter dem Mikroskope untersucht, ein Gemenge verschiedener Krystallformen.

Aus der Mutterlauge des Kupfersalzes L, welche die Hauptmasse der Kupferverbindungen enthielt, wurden die Aminosäuren gleichfalls wieder dargestellt. Die Aminosäuren P_I lieferten folgende Krystallfraktionen:

I. Krystallisation:	0,27 g,	Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare): 248°
II. „	0,65 „	„ „ „ „ 244—245°
III. „	0,27 „	„ „ „ „ 250°
IV. „	0,21 „	„ „ „ „ 241—242°
V. „	0,28 „	„ „ „ „ 234°

0,1628 g der I. Krystallisation gaben 0,2607 g Kohlensäure und 0,1270 g Wasser.
0,1610 „ „ II. „ „ 0,2394 „ „ „ 0,1112 „ „
0,1044 „ „ III. „ verbrauchten nach Kjeldahl 11,2 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden			Berechnet für Alanin
	I	II	III	($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	43,68 %	40,55 %	—	40,45 %
Wasserstoff	8,67 „	7,67 „	—	7,86 „
Stickstoff	—	—	15,01 %	15,78 „

Die entsprechende kupferhaltige Mutterlauge P_{II} wurde ebenso verarbeitet und es ergaben sich folgende Krystallfraktionen:

I. Krystallisation:	1,2 g,	Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare): 246—247°.
II. „	1,1 „	„ „ „ „ 250°.
III. „	1,2 „	„ „ „ „ 247—248°.
IV. „	— „	„ „ „ „ 230°.

Die drei ersten Krystallisationen bestanden aus Prismen, die Krystallisation IV zeigte gröbere Krystallformen und die noch folgende Krystallisation war bereits deutlich als ein Gemisch verschiedener Körper zu erkennen.

Die Analysen der drei ersten Krystallisationen lieferten folgende Ergebnisse:

0,1618 g der I. Krystallisation gaben 0,2408 g Kohlensäure und 0,1194 g Wasser.
0,2054 „ „ II. „ „ 0,3150 „ „ „ 0,1575 „ „
0,1636 „ „ III. „ „ 0,2416 „ „ „ 0,1140 „ „
0,1066 g der I. Krystallisation verbrauchten nach Kjeldahl 12,2 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,1060 „ „ II. „ „ „ „ 11,95 „ „ „
0,1194 „ „ III. „ „ „ „ 13,6 „ „ „

Demnach:	Gefunden			Berechnet für Alanin
	I	II	III	($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	40,59 %	41,83 %	40,28 %	40,45 %
Wasserstoff	8,19 „	8,52 „	7,75 „	7,86 „
Stickstoff	16,02 „	15,78 „	15,94 „	15,73 „

Die Krystallisation III diente außerdem zur Darstellung des Kupfersalzes. Es war von schöner azurblauer Farbe und verlor auch nach dem Trocknen bei 120° seine Färbung nicht. Die Analyse desselben führte zu folgenden Ergebnissen:

0,2450 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0802 g Kupferoxyd.
0,1568 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 13,3 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin-Kupfer [$Cu(C_3H_6NO_2)_2$]
Kupfer	26,14 %	26,48 %
Stickstoff	11,87 „	11,70 „

Die Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 244—247° lagen, entsprachen in ihrer elementaren Zusammensetzung dem Alanin. Auch die Analyse des aus einem solchen Präparate dargestellten Kupfersalzes ergab Werte, welche mit denen des Alaninkupfers übereinstimmen. Da der Schmelzpunkt der letzten Krystallisationen wesentlich niedriger lag als der Schmelzpunkt der vorhergehenden Krystallisationen und die Krystalle gröber zu werden begannen, vermutete ich in den letzten Krystallisationen sowie auch in den Mutterlaugen die Anwesenheit von Glykokoll. Zu seiner Isolierung wurden alle Präparate, deren Schmelzpunkt nahe an 240° und darunter lag, sowie die einstweilen zur Trockne eingedampften Mutterlaugen (P_I und P_{II}) vereinigt und in Wasser gelöst. Die wässerige Lösung von mäßiger Konzentration versetzte ich soweit mit warmem Alkohol, daß eine leichte Trübung entstand, filtrierte am nächsten Tage die derb krystallisierte Ausscheidung (I) ab und krystallisierte sie aus Wasser um. Die Substanz (0,7 g) schmolz in geschlossener Kapillare bei 230° unter Zersetzung und starker Gasentwickelung und zeigte alle Eigenschaften des Glykokolls, dessen Identität durch das Ergebnis der Analyse der Substanz selbst sowie ihres salzsauren Esters bestätigt erscheint:

0,1810 g gaben 0,2124 g Kohlensäure und 0,1096 g Wasser.
0,1072 g verbrauchten nach Kjeldahl 14,5 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Glykokoll ($C_2NH_5O_2$)
Kohlenstoff	32,01 %	32,00 %
Wasserstoff	6,73 „	6,67 „
Stickstoff	18,94 „	18,67 „

0,2 g Substanz wurden nach den Angaben von E. Fischer verestert. Aus der mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung schied sich nach dem Abkühlen mit Hilfe einer Kältemischung und Impfen der Flüssigkeit mit einem Kryställchen von salzsaurem Glykokollester alsbald das neue Derivat aus. Das Filtrat von der in langen Nadeln krystallisierten und mit stark abgekühltem Alkohol gewaschenen Substanz wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand nochmals demselben Veresterungsprozesse unterworfen. Auf diese Weise konnte noch eine kleine Menge des neuen Körpers gewonnen werden. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Natronkalk zeigten die beiden Präparate denselben Schmelzpunkt. Er lag zwischen 244 und 245°.

0,1074 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 7,8 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Salzsauren Glykokollester ($C_4H_9O_2N . HCl$)
Stickstoff	10,17 %	10,04 %

Eine dem alkoholischen Filtrate von der Ausscheidung I, welche also aus Glykokoll bestand, entnommene Probe gab erst nach übermäßigem Zusatz von Alkohol eine schwache Trübung. Es wurde deshalb dieses Filtrat durch Destillation bis auf etwa 30 ccm gebracht, neuerdings mit warmem Alkohol bis zur erfolgten Trübung vermischt, die Ausscheidung (II) am nächsten Tage abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Das Präparat wog 1,1 g und schmolz bei 249°. Das Ergebnis der Analyse läßt annehmen, daß Alanin vorliegt, dem jedoch noch etwas Glykokoll beigemischt ist.

0,1980 g Substanz gaben 0,2898 g Kohlensäure und 0,1425 g Wasser.
0,1080 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 12,45 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	39,92 %	40,45 %
Wasserstoff	7,99 „	7,86 „
Stickstoff	16,14 „	15,73 „

Die aus dem Filtrate von der Abscheidung II noch dargestellten Präparate waren Gemische verschiedener Körper und zuletzt auch schon mit harzigen Stoffen verunreinigt. Ein noch halbwegs gereinigtes Präparat enthielt 43,18 % Kohlenstoff nnd 8,46 % Wasserstoff. Auch hier zeigt es sich, daß die in Alkohol löslichen Substanzen mehr Kohlenstoff enthielten als das Alanin und überdies auch einen höheren Schmelzpunkt aufwiesen.

B. Der in kaltem Alkohol lösliche Teil der rohen Aminosäuren.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein dicker Syrup, der sich nur zum geringsten Teile in Äther löste und aus dem sich alsbald noch krystallinische Substanzen abzuscheiden begannen. Nach wochenlangem ruhigem Stehen wurde die Masse mit möglichst wenig kaltem Alkohol behandelt (Alkoholische Lösung a), das Unlösliche abfiltriert und die stark verdünnte wässerige Lösung des letzteren (P_I und P_{II} vereinigt) mit Kupferkarbonat gekocht. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen ein schwerlösliches Kupfersalz, aus dem die Aminosäuren wieder zurückgewonnen wurden. Sie wurden in zwei Krystallfraktionen geteilt, deren Untersuchung folgendes Ergebnis lieferte:

I. Krystallisation: 0,15 g; Schmelzpunkt (in geschlossener Kapillare) 264°
II. „ 0,08 „ „ „ „ „ „ 260°
0,1076 g der I. Krystallisation verbrauchten nach Kjeldahl 8,45 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
0,0746 „ „ II. „ „ „ „ 6,05 „ „ „
entsprechend 10,99 und 11,35 % Stickstoff.

Die erste Substanz kommt somit mit ihrem Stickstoffgehalte dem Leucin, welches 10,69 % Stickstoff verlangt, sehr nahe. Sie hatte im übrigen die Beschaffenheit des schon oben analysierten Leucins.

Das Filtrat vom schwerlöslichen Kupfersalz wurde nach und nach eingedampft und das sich ausscheidende Salz, dessen Menge nur gering war, jedesmal abgehoben bis die Krystallisation die Beschaffenheit des Leucinkupfers geändert hatte. Die Analyse des schließlich in kleiner Menge gewonnenen Kupfersalzes lieferte folgende Ergebnisse:

0,1485 g gaben 0,2258 g Kohlensäure, 0,0986 g Wasser und 0,0399 g Kupferoxyd.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Aminovaleriansaures Kupfer [$Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$]	Berechnet für Leucinkupfer [$Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$]
Kohlenstoff	41,47 %	40,62 %	44,53 %
Wasserstoff	7,38 „	6,77 „	7,42 „
~~Stickstoff~~ Cu.	21,45 „	21,46 „	19,60 „

Die Zusammensetzung dieses Kupfersalzes nähert sich der des Aminovaleriansauren Kupfers.

Die übrigen aus diesem alkoholischen Auszuge der rohen Aminosäuren dargestellten Präparate waren Gemische verschiedener Körper. Ihre Menge war stets so klein, daß deren Reindarstellung aussichtslos war.

Alkohollöslicher Teil der Kupfersalze (vergl. S. 410).

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der im übrigen nicht bedeutende, sehr unreine und zu einer Untersuchung von Erfolg wenig Aussicht bietende Rückstand in Wasser aufgenommen. Beim Filtrieren der Flüssigkeit hinterblieb ein schmutziger und schmieriger Rückstand. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entkupfert, dann eingedampft und die Trockensubstanz mit möglichst wenig Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Alkohols eine kleine Menge harziger Masse, aus der sich nach längerem Stehen spärliche Krystalldrusen ausschieden. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung nach vorherigem Entfärben mit möglichst wenig Tierkohle behufs fraktionierter Krystallisation eingeengt.

Das erste Präparat (0,17 g) schmolz bei 265° und enthielt 12,06 % Stickstoff. Die Lösung einer Probe dieser Substanz, mit Kupferkarbonat gekocht, ergab eine geringfügige Menge eines schwerlöslichen Kupfersalzes, während der übrige weitaus größere Teil aus einem ziemlich leichtlöslichen, nicht in Prismen krystallisierenden Kupfersalze bestand. Jedenfalls war das Präparat kein einheitlicher Körper, sondern bestand aus einem Gemenge. Die Menge des zweiten Präparates war nur geringfügig und das dritte Präparat wog 0,36 g. Es war in Prismen krystallisiert und bestand, wie aus den Zahlen der folgenden Analyse zu ersehen ist, aus Alanin.

0,1812 g gaben 0,2697 g Kohlensäure und 0,1288 g Wasser.
0,1027 g verbrauchten nach Kjeldahl 11,35 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.

Demnach:	Gefunden	Berechnet für Alanin ($C_3H_7NO_2$)
Kohlenstoff	40,59 %	40,45 %
Wasserstoff	7,90 „	7,86 „
Stickstoff	15,47 „	15,73 „

Von den noch übrigen Präparaten, deren Menge nur unbedeutend war, hatte, wie aus den ermittelten analytischen Zahlen hervorging, keines eine einheitliche Zusammensetzung. Es erscheint daher zwecklos, dieselben hier besonders anzuführen.

Die verseiften Ester-Fraktionen II aus den Fleischextraktportionen I und II hatten die gleiche Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil der in Alkohol unlöslichen bezw. schwerlöslichen Aminosäuren war Alanin. Ausser diesem wurden Glykokoll und Leucin nachgewiesen, welche beide der Menge nach jedoch weitaus zurücktraten. Die Aminovaleriansäure ließ sich mit Sicherheit nicht nachweisen, ließ sich aber vermuten. Den rohen Aminosäuren war eine nicht unbeträchtliche Menge einer syrupartigen Masse beigemengt, deren Untersuchung in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden soll.

Was das Alanin betrifft, so fällt sein niedriger Schmelzpunkt auf. E. Fischer fand den Schmelzpunkt des Alanins, welches er durch Hydrolyse der Eiweißkörper nach seinem Ester-Verfahren gewann, bei 293° liegend, während die Schmelzpunkte der aus dem Fleischextrakte dargestellten Alaninpräparate sich zwischen 244—248° bewegen. Es muß andererseits bedacht werden, daß bei Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen, der Schmelzpunkt schon durch geringfügige Verunreinigungen ganz auffällig herabgesetzt werden kann. Andererseits ist die Höhe des Schmelzpunktes derartiger Körper von der Dauer des Erhitzens bezw. der Schnelligkeit der Temperatur-

zunahme oft sehr abhängig. Ich habe deshalb insbesondere dort, wo der Schmelzpunkt eines Präparates der nächsten Krystallfraktion zu prüfen war, an das Thermometer eine zweite Kapillare mit dem zu vergleichenden Präparate angeheftet. Um festzustellen, worauf diese große Differenz beruht, sehe ich mich veranlaßt, die aus dem Fleischextrakte erhaltenen Alaninpräparate einer besonderen weiteren Reinigung zu unterziehen und durch andere Untersuchungen, soweit die Menge dieser Präparate reicht, die Art dieses Alanins womöglich zu bestimmen. Über die Fortsetzung dieser Untersuchungen werde ich demnächst berichten.

Über die Verwendung von Jodsäure in der Maßanalyse.

Von

Th. Schumacher und **E. Feder.**

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Aachen.

Der qualitative Nachweis der Schwefligen Säure wird bekanntlich zumeist mit Kaliumjodat und Stärkelösung geführt; das durch Reduktion der Jodsäure ausgeschiedene Jod bildet blaue Jodstärke. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,JO_3K + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = SO_4K_2 + 4\,SO_4H_2 + 2\,J \qquad (I)$$

Die quantitative Bestimmung der Schwefligen Säure wird dagegen meist nach dem Verfahren von Haas[1]) ausgeführt, indem die Sulfitlösung mit Phosphorsäure angesäuert und der Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen wird; das übergehende Schwefeldioxyd wird dann in Jodlösung aufgefangen und die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens muß jedoch stets die zuerst von A. Beythien[2]) beobachtete Tatsache berücksichtigt werden, daß das durch Verbrennung des Leuchtgases gebildete Schwefeldioxyd beim Verjagen des Jods leicht in die Jodlösung gelangt und hier zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Größe des auf diese Weise entstehenden Bestimmungsfehlers wird naturgemäß abhängen vom Partialdruck des Schwefeldioxyds bezw. vom Schwefelgehalt des Leuchtgases[3]). Im hiesigen Laboratorium ausgeführte Analysen ergaben ganz erhebliche Fehler. 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Jods erhitzt, ergaben durch Fällung mit Baryumchlorid 4,5 mg Baryumsulfat.

Dann wurden im Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes[4]) Versuche angestellt, dieses Verfahren abzukürzen, indem eine titrierte Jodlösung in bestimmter Menge vorgelegt und das zur Oxydation nicht verbrauchte Jod nachher mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wurde. Die weitere Befolgung dieses Weges erschien jedoch nicht angebracht, weil durch den Kohlensäurestrom Jod mit fortgeführt wurde.

Die an erster Stelle besprochene, allgemein benutzte Reaktion auf Schweflige

---

[1]) Ber. Deutsch. chem. Ges. 1882, 15, 154.

[2]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 497.

[3]) Das Aachener Leuchtgas enthält in 100 cbm 40—45 g Schwefel.

[4]) Vergl. H. Schmidt: Über das Vorkommen der Schwefligen Säure in Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln. Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, 21, 235.

Säure wurde in quantitativer Hinsicht wenig verwendet. Daß auch Jodsäure, wie Bromsäure zur quantitativen Bestimmung der Schwefligen Säure geeignet sei, zeigten W. Feit und K. Kubierschky[1]) und ebenso Schwicker[2]). Sie benutzten eine Jodatlösung von bekanntem Titer und stellten nach der Oxydation der Schwefligen Säure die Menge des nicht reduzierten Jodats mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung fest; und zwar verjagten die beiden ersteren das bei der Reduktion ausgeschiedene Jod, während Schwicker dasselbe mittitrieren lässt.

Wir stellten nun Versuche an, ob sich die Schweflige Säure nicht bestimmen lasse durch einfache Titration des aus dem Kaliumjodat durch Reduktion ausgeschiedenen Jods, ohne Berücksichtigung der noch vorhandenen Menge Jodat. Es wurde eine bekannte Menge Sulfit mit Phosphorsäure angesäuert und im Kohlensäurestrome in eine vorgelegte Lösung von Jodsaurem Kali destilliert. Im Augenblicke wo in der Vorlage die Ausscheidung von Jod begann, wurde der Kohlensäurestrom so geregelt, daß durch die Waschflasche in der Minute nur etwa 10—12 Gasblasen durchgingen. Die ausgeschiedene Menge Jod wurde dann mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Dabei entsteht Alkalijodid:

$$2\,S_2O_3Na_2 + 2\,J = S_4O_6Na_2 + 2\,NaJ \qquad (II)$$

Lösungen von Alkalijodat und -jodid wirken aber bekanntlich bei Gegenwart geringster Mengen Säure sofort aufeinander ein unter Abscheidung von Jod; die durch die Oxydation der Schwefligen Säure gebildete freie Schwefelsäure mußte also während des Titrierens eine derartige Einwirkung des Alkalijodats auf das hierbei gebildete Natriumjodid auslösen, eine Einwirkung, die durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$JO_3Na + 5\,NaJ + 3\,SO_4H_2 = 3\,SO_4Na_2 + 3\,H_2O + 6\,J \qquad (III)$$

Multipliziert man nun die Gleichung (I) mit 3 und Gleichung (III) mit 4, um in beide Gleichungen die gleiche Anzahl von Molekülen SO_4H_2 zu bringen, so erhält man

aus Gleichung I: $6\,JO_3Na + 15\,SO_2 + 12\,H_2O = 3\,SO_4Na_2 + 12\,SO_4H_2 + 6\,J$
„ „ III: $4\,JO_3Na + 20\,NaJ + 12\,SO_4H_2 = 12\,SO_4Na_2 + 12\,H_2O + 24\,J$

Man findet also außer den ursprünglichen 6 Jod noch weitere 24 Jod, mithin im ganzen die fünffache Menge des nach der ersten Gleichung ausgeschiedenen Jods.

Neutralisiert man jedoch vor dem Titrieren die durch Oxydation der Schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure z. B. mit etwas Calciumkarbonat, so unterbleibt der sekundäre Prozeß der durch die Säurewirkung auf das Alkalijodid-jodat-Gemisch bedingten Jodausscheidung; es werden nur die 6 Jod der ersten Gleichung titriert. Die derart ausgeführten Analysen lieferten befriedigende Ergebnisse. So wurden an Natriumsulfit ($SO_3Na_2 + 7\,H_2O$)

gefunden:	36,2	58,3	86,7	138,1 mg
statt:	36,0	58,4	86,6	136,8 „

Erwähnt soll noch werden, daß, um eine Vertreibung von Jod aus der Vorlage, die trotz des äußerst geringen Kohlensäuredurchgangs spurenweise noch stattfinden konnte, gänzlich zu vermeiden, mit der vorgelegten Flasche noch ein kleines Gläschen

[1]) Chem.-Ztg. 1891, **15**, 351.
[2]) Chem.-Ztg. 1891, **15**, 845.

mit Glasperlen, die mit Jodkalilösung getränkt waren, verbunden wurde. Diese kaum freies Jod enthaltende Lösung wurde dann nach dem Neutralisieren der Säure in die zu titrierende Flüssigkeit gespült. Durch ein vor diesem Waschgläschen angebrachtes, kleines Gefäß mit Stärkelösung überzeugten wir uns, daß kein Jod aus der Vorlage entwich. Mit Versuchen über die Anwendbarkeit des Verfahrens und die zweckmäßigste Art der Ausführung, namentlich bei nahrungsmittelchemischen Untersuchungen, sind wir noch beschäftigt.

Die bekannte Tatsache, daß ein Gemisch von Alkalijodid- und Alkalijodatlösung als ein ungemein scharfes Reagens auf Säure-Jonen zu gelten hat, führt leicht zu der Erwägung, daß eine solche Lösung sehr geeignet sein muß, um mit Hilfe von Normalsäure Natriumthiosulfatlösung einzustellen. Das Ergebnis der angestellten Versuche entsprach durchaus den gehegten Erwartungen. Eine Natriumthiosulfatlösung, die gegen Kaliumdichromatlösung eingestellt war, wurde auf die angegebene Weise untersucht. Die Ergebnisse waren in beiden Fällen völlig übereinstimmend. Dabei wurde zur Einstellung von Normallösung eine Lösung von 1 g Kaliumjodat und 3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser verwendet, zur Einstellung von $^1/_{10}$ Normallösung eine solche von 0,1 g Kaliumjodat und 0,3 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser. Zu der gemischten Salzlösung wurden dann 20 ccm Normalsäure bezw. $^1/_{10}$ Normalsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure, gefügt; das ausgeschiedene Jod wurde sofort mit der einzustellenden Thiosulfatlösung titriert.

Umgekehrt war dann auch eine Einstellung der Säuren mittels Thiosulfatlösung möglich. Die erwähnte Salzlösung wurde mit 20 ccm Natriumthiosulfatlösung versetzt und dann mit der zu untersuchenden Säure unter Stärkezusatz auf Blaufärbung titriert. Auf diese Weise ist die Möglichkeit der Einstellung von Säuren gegen das so titerbeständige Kaliumdichromat gegeben.

Weiter läßt sich eine gemischte Lösung von Alkalijodat und Alkalijodid zur gelegentlichen schnellen Darstellung von volumetrischen Jodlösungen verwerten. Wenn man z. B. zu einer Lösung von 5 g Kaliumjodat und 25 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser genau 100 ccm N.-Schwefelsäure fügt, das ausgeschiedene Jod in dem überschüssigen Jodkalium sich lösen läßt und dann auf 1000 ccm mit destilliertem Wasser auffüllt, so erhält man eine $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Die Anwendung einer derart hergestellten Jodlösung erfährt allerdings insofern eine gewisse Einschränkung, als sie niemals bei Anwesenheit von Spuren irgend einer Säure erfolgen kann.

Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine.

Von

Dr. **Otto Krug** in Speyer.

Schon vor längerer Zeit wurde gelegentlich der Buchkontrolle im Vollzuge des Weingesetzes die Erfahrung gemacht, daß von größeren Drogengeschäften außer den bekannten Weinschmiermitteln wie Glycerin, Milchsäure u. s. w. auch große Mengen natronhaltige Chemikalien (Natrium bicarbonicum, Natrium phosphoricum u. s. w.) an gewisse Stellen geliefert worden waren, um zweifellos für die Zwecke der Herstellung von Kunstwein Verwendung zu finden. Es lag daher der Gedanke sehr nahe, bei

der Untersuchung verdächtiger Weine auf den Gehalt an Natron ein besonderes Augenmerk zu richten. In der Tat gelang es auch in einer Reihe von Fällen Weine mit Sicherheit wegen ihres abnormen Natrongehaltes zu beanstanden. Die Analyse mehrerer derartiger Weine ergab beispielsweise folgende Zahlen:

		Weißwein No. 1	No. 2	No. 3
Spezif. Gewicht bei 15°		0,9928	0,9926	0,9936
	100 ccm Wein enthielten g:			
Alkohol		8,39	8,51	8,17
„ Vol.-%		10,57	10,72	10,30
Extrakt		1,77	1,83	1,89
Mineralstoffe		0,202	0,209	0,240
Freie Säure (Gesamtsäure)		0,58	0,60	0,50
Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet)		0,049	0,075	0,09
Nichtflüchtige Säuren		0,52	0,51	0,40
Glycerin		0,68	0,70	0,65
Zucker		0,05	0,06	0,05
Polarisation (200 mm-Rohr)		−0,04	±0	±0
Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)		1,40	1,85	2,10
Gesamtweinsäure		0,253	0,255	0,165
Freie Weinsäure		0,043	0	0
Weinstein		0,263	0,319	0,206
Extraktrest		1,19	1,23	1,39
Säurerest		0,37	0,38	0,31
Chlor		0,0024	0,0027	0,0031
Kali (K_2O)		0,0702	0,0607	0,1048
Natron (Na_2O)		0,0322	0,0418	0,0165
Verhalten gegen	Alkohol	normal	normal	normal
	Chlorbaryum	„	„	„
	Diphenylamin-Schwefelsäure	„	„	„

Sieht man von dem abnormen Gehalt an Natron ganz ab, so würden die Weine, zahlenmäßig betrachtet, den Anforderungen der Bundesrats-Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 noch vollkommen gerecht werden, und es wäre kein ausreichender Grund vorhanden, die Weine als Produkte im Sinne des § 3 des Weingesetzes anzusprechen. Nach den erhaltenen Zahlen ist in den vorstehend angeführten Beispielen der Gehalt an Natron ein außerordentlich verschiedener und es war daher für die Beurteilung dieser Proben die Frage zu prüfen, wie hoch die Natrongehalte in Naturweinen steigen können.

Die in der Literatur über den Natrongehalt der Naturweine enthaltenen Angaben sind sehr spärlich. In seinem Buche über die chemische Untersuchung des Weines gibt K. Windisch bezüglich des Natrons an: „Im Gegensatz zum Kali ist der Natrongehalt der Weine stets gering; er beträgt etwa 0,002—0,015 g in 100 ccm.

In dem bekannten Spezialwerke von Babo und Mach heißt es bezüglich des Natrongehaltes: „Natron findet sich in der Regel nur in sehr kleinen Mengen im Weine, außer derselbe hat einen Kochsalzzusatz erhalten". Letzterer Fall konnte, wie an dieser Stelle gleich bemerkt sein möge, hier gar nicht in Betracht kommen, da der Chlorgehalt in sämtlichen Proben sich als völlig normal erwies. Da ferner auch das Verhalten der Proben gegen Chlorbaryum sich als durchaus normal erwies, so war die

Möglichkeit, daß der festgestellte Natrongehalt etwa auf die Verwendung von stark verunreinigtem Brunnenwasser bei der Zuckerung zurückzuführen sei, völlig ausgeschlossen. Auch in der Weinstatistik finden sich nur vereinzelte Untersuchungen vor, die eine völlige Aschenanalyse, insbesondere auch eine Bestimmung des Natrongehaltes enthalten. Nach Untersuchungen von Schmitt über die Zusammensetzung der Weine des herzoglich-nassauischen Kabinettskellers[1]) bewegten sich die Natrongehalte von 52 Proben zwischen 0,002 und 0,009 g in 100 ccm. Da diese Untersuchungen sich jedoch nur auf sehr alte Weine erstrecken, die außerdem noch aus sehr wenigen ganz hervorragenden Lagen stammen, so konnten diese Zahlen nicht als ausreichend erachtet werden, um als Unterlage für eine gerichtliche Beurteilung dienen zu können. Es war daher notwendig noch eine größere Anzahl notorischer Naturweine aus den verschiedensten Lagen und Gemarkungen des Weinbaugebietes der Rheinpfalz nach dieser Richtung zu untersuchen. Die nachstehende Tabelle enthält das Ergebnis dieser Untersuchung:

No.	Gemarkung und Lage	100 ccm Wein enthalten.		Natrongehalt in °/o der Gesamtasche
		Mineralstoffe g	Natron(Na_2O) g	
1	Dielkirchen (Beusweide)	0,218	0,0011	0,50
2	Neustadt (Gimmeldingerstraße)	0,257	0,0019	0,74
3	Mußbach (Glockenzehn)	0,234	0,0015	0,64
4	Ruppertsberg	0,245	0,0011	0,45
5	Knörnigen (geringe Lage)	0,164	0,0005	0,30
6	„ (bessere Lage)	0,182	0,0056	3,08
7	Freinsheim (gute Lage)	0,236	0,0004	0,12
8	„ (mittlere Lage)	0,280	0,0048	1,71
9	„ (geringe Lage)	0,208	0,0006	0,29
10	„ („ „)	0,268	0,0009	0,34
11	Frankweiler (Steinacker)	0,152	0,0015	0,99
12	„ (Käs)	0,188	0,0044	2,34
13	„ (Rostern)	0,188	0,0024	1.28
14	Leinsweiler (Sonnenberg)	0,154	0,0009	0,58
15	„ (Ziegelofen)	0,142	0,0004	0.28
16[2])	Gimmeldingen (Portugieser)	0,380	0,0012	0,32
17	„ (Kieselberg)	0,250	0,0021	0,84
18	Königsbach (Elster)	0,225	0,0019	0,84
19[2])	Meckenheim (Portugieser)	0,281	0,0006	0,21
20	Wachenheim (Taubhaus)	0,322	0,0033	0,99
21	„ (Schenkenböhl)	0,361	0,0024	0,66
22	Edenkoben	0,160	0,0036	2,25
23	„	0,195	0,0012	0,61
24	Rhodt	0,202	0,0006	0,30
25	„	0,173	0,0006	0,35
26	Zell	0,236	0,0009	0,38
27	Hambach	0,194	0,0019	0,98
28	„ (bessere Lage)	0,221	0,0009	0,41

[1]) Vergl. J. König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1903, 1, 1244.
[2]) Rotwein (Portugieser).

No.	Gemarkung und Lage	100 ccm Wein enthalten		Natrongehalt in % der Gesamtasche
		Mineralstoffe g	Natron(Na_2O) g	
29	Hambach (mittlere Lage)	0,265	0,0020	0,76
30	„ (Langäcker)	0,246	0,0005	0,20
31	„ Henne (geringste Lage)	0,265	0,0015	0,55
32[1]	„	0,361	0,0010	0,28
33	Essingen	0,166	0,0019	1,14
34	Alsterweiler	0,224	0,0062	2,77
35	„	0,202	0,0014	0,69
36	Albersweiler (Katzenstein)	0,161	0,0016	0,99
37	„ (Klemmental)	0,205	0,0022	1,07
38	Bergzabern (im Speyerer)	0,168	0,0034	2,02
39	„ (in der Krott)	0,196	0,0017	0,87
40	St. Martin (Berg)	0,201	0,0020	0,99
41	„ (Steinwegel)	0,177	0,0015	0,84
42	„ (Stöckelfeld)	0,180	0,0013	0,72
43[1]	„ (Portugieser)	0,314	0,0008	0,26
44	Ungstein (Spielberg)	0,306	0,0010	0,33
45	Wachenheim (Neustück)	0,334	0,0012	0,36
46	„	0,302	0,0010	0,33
47	Ruppertsberg (Kaft) (Jahrgang 1900)	0,334	0,0060	1,79
48	Deidesheim (Kieselberg)	0,229	0,0017	0,74

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, schwanken die Natrongehalte der untersuchten Proben zwischen 0,4—6 mg und in den weitaus meisten Fällen (etwa 80 %) beträgt der Natrongehalt kaum 1 % der Gesamtasche. Zwischen den Rotweinen und den Weißweinen besteht hinsichtlich des Natrongehaltes keinerlei nennenswerter Unterschied; soweit die wenigen Untersuchungen hierüber überhaupt einen Schluß zulassen, scheinen die Rotweine noch ärmer an Natron zu sein als die Weißweine. Ferner läßt sich auf Grund der ausgeführten Untersuchungen wohl zur Genüge der Schluß rechtfertigen, daß die von K. Windisch als oberste Grenze für den Natrongehalt angegebene Menge von 0,015 g für unsere deutschen Weine viel zu hoch gegriffen ist. Man wird daher Weine, die über 10 mg Natron enthalten mit Sicherheit als gesetzwidrig hergestellte Produkte bezeichnen können, vorausgesetzt, daß der Chlor- bezw. Kochsalzgehalt ein durchaus normaler ist und auch die äußere Beschaffenheit den Verdacht einer Fälschung nahe legt.

Gestützt auf diese Unterlagen wurde auch der Weißwein No. 3 in obigen Beispielen mit 16,5 mg Natron als ein Kunstprodukt im Sinne des § 3 Abs. 6 bezeichnet und daher beanstandet. In der gerichtlichen Verhandlung wurde von einem Sachverständigen, der von seiten der Verteidigung geladen war, geltend gemacht, daß die Trauben dadurch einen abnorm hohen Natrongehalt aufweisen könnten, daß sie aus Reblagen stammten, die wiederholt stark mit Chilisalpeter gedüngt wurden. Für diese Anschauung konnten indessen tatsächliche Beweise von keiner Seite beigebracht werden.

Nach Versuchen, die Professor Dr. Kulisch in Colmar angestellt hat, der

[1] Rotwein (Portugieser).

gleichfalls als Sachverständiger über diese Frage vernommen wurde, war ein irgend erheblicher Einfluß der Chilisalpeterdüngung auf den Natrongehalt der Moste bezw. Weine nicht festzustellen. Trotz der Verwendung von reichlichen Düngergaben während einer Reihe von Jahren konnte eine Anreicherung der Weine an Natron nicht nachgewiesen werden, in einzelnen Fällen war der Natrongehalt der Chilisalpeterparzellen sogar geringer als der Gehalt der ungedüngten Parzellen. Hierzu kommt noch, daß in der Pfalz nur verhältnismäßig geringe Mengen von Chilisalpeter als Weinbergsdünger Verwendung finden. Trotz eifriger Bemühungen gelang es mir beispielsweise nicht, einen Wein zu erhalten, der von Stöcken geherbstet war, die nur mit Chilisalpeter gedüngt waren. Die Proben 7, 8, 22 und 23 der vorstehenden Tabelle stammen von Parzellen, die außer Stalldünger auch eine kleine Gabe von Chilisalpeter erhalten hatten. Wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, bewegen sich die Natrongehalte auch in diesen Proben in durchaus normalen Grenzen.

Das Gericht versagte daher den von seiten der Verteidigung gemachten Einwänden den Glauben und gelangte bis jetzt in zwei Fällen zu einer Verurteilung. Hierbei wurde neben einer empfindlichen Freiheits- bezw. Geldstrafe auch auf die Einziehung bezw. Vernichtung des beanstandeten Weines (im ganzen 118 Fuder) erkannt. In weiteren ähnlichen Fällen ist das Verfahren noch anhängig.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. I. Über die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse durch kolloidale Platinlösungen. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 119—154.) — Die Versuchsergebnisse (vergl. Z. 1904, 8, 697) sind, kurz zusammengefaßt, folgende: 1. Kolloidale Platinlösungen enthalten aktiven Sauerstoff. 2. Der aktive Sauerstoff kann sowohl durch Erhitzen als auch durch gewisse Gase, wie Wasserstoff und Stickstoff wenigstens teilweise entfernt oder unwirksam gemacht werden; Wasserstoff schädigt intensiver und bewirkt eine eigentümliche Veränderung der kolloidalen Platinlösungen, kenntlich an der veränderten Farbe. 3. Durch Erhitzen in ihrer Aktivität gegen Wasserstoffsuperoxyd geschädigte kolloidale Platinlösungen erhalten diese Aktivität in Berührung mit Luft oder Sauerstoff rascher zurück als in Berührung mit indifferenten Gasen (Stickstoff und Wasserstoff) oder bei Luft- bezw. Sauerstoffabschluß, woraus der Schluß gezogen wird, daß der Sauerstoff bei der Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse eine wichtige Rolle spielt und zwar so, daß die kolloidalen Platinlösungen die Fähigkeit haben, molekularen Sauerstoff zu aktivieren. Es dürften sich auch hier lockere Platin-Sauerstoffverbindungen bilden, wie solche von Lothar Wöhler (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1903, **36**, 3475) bei Platinmohr und Platinschwamm gefunden wurden. 4. Es werden Gründe angeführt, die dafür sprechen, daß die erste Platin-Sauerstoffphase vorzüglich auf diese Weise, durch Aktivierung des molekularen Sauerstoffs, entsteht und wahrscheinlich nicht durch direkt oxydierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds, und daß es diese erste so entstandene Platin-Sauerstoffverbindung ist, die die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse einleitet. 5. Beim kolloidalen Platin ist unter Einwirkung von Sauerstoff eine sogenannte „nasse Autooxydation" durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nicht wahrscheinlich, zum mindesten aber nicht erwiesen. 6. Zahlreiche Versuche zeigen, daß der Gang der Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse von vielen

näher zu untersuchenden Umständen abhängt. Wahrscheinlich kann schon eine Bewegung der Flüssigkeit durch einen eingeleiteten Gasstrom die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beeinflussen (vergl. das nachstehende Referat). *G. Sonntag.*

Leo Liebermann und **Wilhelm von Genersich:** Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. II. Über einige Umstände, welche die katalytische Wirkung des kolloidalen Platins auf Wasserstoffsuperoxyd beeinflussen. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 155—175.) — Die katalytische Wirkung einer kolloidalen Platinlösung auf Wasserstoffsuperoxyd wird bis zu einer gewissen Grenze beträchtlich gesteigert, wenn ein Strom von Wasserstoff hindurchgeleitet wird. Je rascher das Durchströmen, um so stärker ist nachher die katalytische Wirkung. Wird aber die Wasserstoffmenge groß, dann tritt das Entgegengesetzte ein: die katalytische Wirkung wird beträchtlich geschädigt. Die durch Einleiten von Wasserstoff gesteigerte katalytische Wirkung geht wieder in dem Maße zurück, als die Lösungen nach dem Einleiten des Gases kürzere oder längere Zeit ruhig stehen. Einleiten von Stickstoff steigert die katalytische Wirkung ebenfalls sehr beträchtlich. Es ist die Annahme berechtigt, daß die gesteigerte Aktivität nach dem Einleiten von Stickstoff der mechanischen Bewegung, bezw. einer durch diese bewirkten Desaggregation größerer Komplexe von Platinteilchen und größerer Aufnahmefähigkeit derselben für Sauerstoff zuzuschreiben ist, da eine Steigerung der Aktivität ausbleibt, wenn nach Möglichkeit für ein Fernhalten freien Sauerstoffs gesorgt wird. Die Ansicht Liebermann's (vergl. das vorstehende Referat), daß die erste Platinsauerstoffverbindung nicht durch direkte Oxydation des Platins durch Wasserstoffsuperoxyd zustande kommt, wird bestätigt. Sauerstoff wirkt auf (vorher nicht erhitzte) kolloidale Platinlösungen nicht immer günstig; ihre Aktivität kann sogar zurückgehen. Ozonisierte Luft schädigt die kolloidalen Platinlösungen beträchtlich. *G. Sonntag.*

Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. III. Über die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse durch die Fermente des Malzauszuges. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 176—200.) — Verf. hat sich mit der Untersuchung einiger Fragen beschäftigt, welche sich aus der Eigenschaft eines wässerigen Auszuges gekeimter Gerste, Wasserstoffsuperoxyd sehr energisch zu zersetzen, ergeben. Es wurde frischgekeimte und von den Keimlingen mechanisch getrennte Gerste verwendet; die Wirksamkeit der wässerigen Auszüge auf Wasserstoffsuperoxyd wird bei älterem Malz geringer. Die Auszüge verhalten sich sehr verschieden und büßen an Wirksamkeit sehr rasch ein. Zu den Untersuchungen über Wasserstoffsuperoxyd dient ein Apparat zur Messung des entwickelten Sauerstoffs, welcher ganz aus Glas besteht. Die Ergebnisse der Versuche sind folgende: In frisch bereiteten Malzauszügen von energischer Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ist kein aktiver Sauerstoff nachzuweisen. Die Fermente der Malzauszüge besitzen nicht die Fähigkeit, eingeleiteten Sauerstoff zu aktivieren oder in 24 Stunden bei Zimmertemperatur Sauerstoff zu absorbieren. Die katalytische Kraft der Malzauszüge wird schon bei mäßigem Erwärmen (30^{0}) bedeutend geschädigt; eine Erholung findet bei Einleiten von Sauerstoff nicht statt. Einleiten von Stickstoff oder Sauerstoff ist ohne Wirkung auf die katalytische Kraft der Malzauszüge. Wasserstoffsuperoxyd schädigt die katalytische Kraft beträchtlich. — Höhere Temperaturen wirken zwar schon an und für sich schädigend, doch bei Gegenwart von Luft viel schädlicher als bei deren Ausschluß. — Die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Fermente des Malzauszuges wirken nicht in der Weise, daß sie dieses in Wasser und Sauerstoff zerlegen; die Fermente werden von Wasserstoffsuperoxyd direkt oxydiert und in labile Fermentoxyde oder Superoxyde verwandelt, welche dann sekundär mit Wasserstoffsuperoxyd unter Reduktion molekularen Sauerstoff und Wasser geben. *G. Sonntag.*

Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. V. Versuche über Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse mit einigen Extrakten tierischen Ursprungs. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 203—206.) — Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit über Pflanzenextrakte prüfte Verf. auch Extrakte tierischen Ursprungs, z. B. aus Knorpeln, Hirnsubstanz, Fettgewebe etc.

G. Sonntag.

Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. IV. Über die Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse einiger Pflanzenextrakte. (Pflüger's Archiv. 1904, **104**, 201—202.) — Um zu untersuchen, ob auch andere pflanzliche Fermente sich ähnlich denjenigen des Malzauszuges (vergl. vorstehendes Referat) verhalten, wurden vom Verf. zunächst Auszüge aus verschiedenen ungarischen Tabaksorten geprüft, da nach O. Löw in Tabakblättern ein Wasserstoffsuperoxyd energisch zersetzendes Ferment (Katalase) enthalten sein soll. Es gelang jedoch nicht, genügend wirksame Auszüge zu erhalten; aktiver Sauerstoff war in den Tabaksorten nicht nachzuweisen, durch Einleiten von reinem Sauerstoff wurde die Aktivität nicht nur nicht erhöht, sondern eher herabgesetzt. — Geeigneter erwiesen sich Kartoffeln, die zerrieben und mit destilliertem Wasser ausgezogen wurden. In dem filtrierten Auszug konnte aktiver Sauerstoff nicht nachgewiesen werden. Ein 24-stündiges Stehen an der Luft schädigt die katalytische Wirkung beträchtlich und ein Erwärmen auf 32° setzt sie schon merkbar herab; Erwärmen auf 36° bewirkt eine ganz bedeutende Schädigung der Katalyse, die in Gegenwart von Luft noch viel beträchtlicher ist als beim Erwärmen in einem indifferenten Gase. Im ganzen entsprechen die Ergebnisse denjenigen, welche mit Malzauszug erhalten wurden.

G. Sonntag.

Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. VI. Über die Guajakreaktion nebst Bemerkungen über die Wirkung der tierischen Schutzstoffe und Immunkörper und einem Anhang über das Terpentinöl. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 207—226.) — Verf. hat die Guajakreaktion, welche vielfach als allgemeine Enzymreaktion angesehen wird, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Reaktion tritt unter der Einwirkung oxydierender Stoffe ein und beruht auf der Blaufärbung der Guajakonsäure. Es ist bekannt, daß ein Unterschied in der Wirkung zwischen frisch bereiteter und länger gestandener Guajaktinktur besteht und daß die Reaktion nie ausbleibt und stärker wird, wenn man außer der Guajaktinktur noch altes („ozonisiertes") Terpentinöl anwendet, woraus zu schließen ist, daß die einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesene Tinktur ebenso aktiven Sauerstoff enthält, wie das ozonisierte Terpentinöl und daß dieser in der frisch bereiteten Guajaktinktur ebenso fehlen kann, wie in frischem Terpentinöl. Die angestellten Versuche bestätigten diese Annahme. Durch wiederholtes Eindampfen von Guajaktinktur und Wiederauflösen des Rückstandes wurde eine Tinktur erhalten, die mit sonst die Guajaktinktur bläuenden Enzymen nicht mehr reagierte. Läßt man eine solche Lösung mit Luft in Berührung oder leitet ganz kurze Zeit ozonisierte Luft hindurch, so wird sie wieder wirksam; ebenso wenn man aktiven Sauerstoff enthaltendes Terpentinöl zumischt. Die Gegenwart von Sauerstoff in Guajaktinktur läßt sich auch unmittelbar durch Jodkaliumstärkelösung nachweisen. Die Guajak bläuenden Fermente wirken hiernach so, daß sie, wenn auch nur auf kurze Zeit imstande sind, aktiven Sauerstoff aufzunehmen und ihn an die Guajakonsäure wieder abzugeben. Diesen Sauerstoff kann das Ferment der aktiven Sauerstoff enthaltenden Guajaklösung selbst entnehmen, aber er kann auch aus anderer Quelle stammen, sodaß auch inaktive (aktiven Sauerstoff nicht enthaltende) Guajaklösung die Reaktion geben kann, wenn in die Fermentlösung auf irgend eine Weise aktiver Sauerstoff gelangt. Diastaselösung, durch welche einige Minuten lang ozonisierte Luft geleitet war, bläut inaktive Guajaklösung. Leitet man ozonisierte Luft ebenso lange

in destilliertes Wasser, so bläut dieses die inaktive Guajaktinktur gar nicht oder nur ganz schwach. Eine Diastaselösung behält auch ihre Eigenschaft, Guajak zu bläuen, viel länger. — Wenn durch eine Guajaktinktur länger als einige Minuten ozonisierte Luft geleitet wird, so wird sie völlig unwirksam. Dasselbe tritt ein, wenn Guajaktinktur mehrere Monate lang mit der Luft in Berührung gelassen wird. Dies beweist, daß das Ozon, wenn seine Menge ein Maximum überschreitet, mit der Guajakonsäure eine Verbindung (höhere Oxydationsstufe) erzeugt, welche nicht mehr blau ist; ferner daß der Sauerstoff in der aktiven Guajaklösung in einem eigentümlichen Zustand enthalten ist, sodaß der aktive Sauerstoff nicht imstande ist, die Guajakonsäure genügend rasch zu oxydieren. Beschleunigt wird aber die Reaktion durch einen Katalysator, ein Ferment, dessen Wirkung dann, falls genügende Mengen von Sauerstoff zur Verfügung stehen, mit der Entstehung der blauen Verbindung nicht aufhört. So verschwindet auch die blaue Farbe später infolge der Entstehung des höheren, nicht mehr blau gefärbten Oxydationsproduktes. Demgemäß wächst auch die Schnelligkeit der Reaktion mit der Menge der Diastase. Das Beispiel der Guajakreaktion kann zum Verständnis von Erscheinungen dienen, welche bei der Vernichtung von in den Organismus gelangten pathogenen Bakterien beobachtet werden. Gewisse pathogene Bakterien können durch die im Organismus normalerweise vorkommenden Schutzstoffe nicht unschädlich gemacht werden, selbst wenn sie sich mit jenen Körpern verbinden. Es kann angenommen werden, daß diese Schutzstoffe (Buchner's Alexin, Ehrlich's Komplemente) so langsam und in so langen Zeiträumen wirken, daß sie eine Vergiftung nicht verhindern können. Der Organismus bedarf hierzu eines anderen Stoffes, des Immunkörpers (Amboceptor), damit das Alexin oder die Alexine ihre Wirkung entfalten können. Nur durch die Vermittelung dieser Immunkörper sind die Schutzstoffe imstande, die toxischen Körper in kurzer Zeit unschädlich zu machen. — Im Anhang berichtet Verf. über Versuche mit aktivem und inaktivem Terpentinöl. Ozonisiertes Terpentinöl zu inaktivieren gelingt nicht durch Behandeln mit einem indifferenten Gase, wohl aber durch Schütteln mit alkalischer Pyrogallollösung. Es zeigt sich, daß das Terpentinöl aktiven Sauerstoff enthält, aber nicht gelöst, sondern in irgend einer Bindung, und durch Ausschütteln mit Wasser kann der oxydierende Bestandteil gewonnen werden; aus ätherischer Lösung schied er sich als schwer flüchtige ölartige Substanz ab, die wahrscheinlich kein einheitlicher Körper ist. 2 kg Terpentinöl lieferten etwa 0,7 g der Substanz. Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd war in der wässerigen Ausschüttelung aus Terpentinöl nicht enthalten. Der oxydierende Körper des Terpentinöls entsteht unter Einwirkung von Ozon oder des Sauerstoffes der Luft aus Bestandteilen des Terpentinöls. Diese Sauerstoffverbindung gibt ihren Sauerstoff leicht an oxydable Körper ab, entweder direkt, wie bei der Wirkung auf Jodkalium, oder indirekt unter Mitwirkung eines Enzyms, eines Katalysators, wie bei der Wirkung auf Guajaktinktur. Auf die Bestandteile des Terpentinöls selbst scheint es nur langsam zu wirken. *G. Sonntag.*

E. Hekma: Über den Einfluß von Säuren auf die Bildung des Trypsins aus Trypsogen. (Journ. de physiol. et de pathol. génér. 1904, No. 1; Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 559.) — Vielfach herrscht die Ansicht, daß die Bildung der Enzyme infolge der Einwirkung von Säure auf ein sogenanntes Zymogen vor sich gehe. Diese Ansicht fand Verf. durch seine Versuche nicht bestätigt. Im Gegenteil wurde der Enzymbildungsprozeß von den Säuren gehemmt und zwar schon in sehr niedrigen Konzentrationen, z. B. 0,1 % Salzsäure. Verf. untersuchte auf ihre Wirkung eine Reihe von Säuren: Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure Diesen Säuren mußte jeder fördernde Einfluß auf die Trypsogenumwandlung abgesprochen werden. Verf. meint, daß die Feststellung dieser Tatsache wohl auch ein allgemeines Interesse habe, indem daraus folgt, daß der Satz, den Säuren sollen

zymogenumwandelnde Eigenschaften zukommen, nicht als allgemein gültig angesehen werden dürfe. *J. Brand.*

J. Effront: Über die Diastase. (Le Bullet. Prat. du Brasseur 1904; Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 560.) — Ford bestritt die Effront'sche Behauptung, daß das Asparagin die verzuckernde Kraft der Diastase unterstütze. Um den Nachweis zu liefern, daß er im Rechte sei, stellt Verf. verschiedene Versuche an: 1. Über den Einfluß der Malzmenge und der Temperatur auf die Verzuckerung bei Gegenwart von Asparagin. 2. Über den Einfluß der Reaktion der Verzuckerungsflüssigkeit und 3. Über die Wirkung der Amidosäuren und Amide. Außerdem werden verschiedene Abbauprodukte von Eiweißstoffen wie Pepton-Witte in dieser Richtung geprüft. Nach den Untersuchungen des Verfassers üben die Säureamide auf die Diastase einen günstigen Einfluß aus. Die Wirkung der Säureamide ist unabhängig von der Temperatur und dem Grade der Alkalinität der Verzuckerungsflüssigkeit und erstreckte sich die Wirkung derselben auf alle natürlichen Stärkearten verschiedener Herkunft. *J. Brand.*

C. Engler und **J. Weißberg:** Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation. (Besondere Schrift, Verlag von Vieweg und Sohn in Braunschweig, 204 Druckseiten; Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 827—830.) — Verff. betrachten den Vorgang der Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanze als eine durch photochemische Wirkung hervorgebrachte Dissociation des Wassers oder eines Hydrates, d. h. also einer hydroxylhaltigen Substanz, wobei neben Wasserstoffsuperoxyd oder einer peroxydhaltigen Verbindung reaktionsfähiger Wasserstoff entsteht, durch welchen unter Vermittelung anderer Stoffe die Kohlensäure der Luft assimiliert wird. Diese Reaktion kann sich aber nach der Ansicht der Verf. nur dann vollziehen, wenn dafür gesorgt ist, daß die bei der Assimilation sich bildende peroxydartige Verbindung beseitigt wird. Den Katalasen kommt die Rolle zu, diese Beseitigung durch Zersetzung des Peroxyds unter Entbindung molekularen Sauerstoffs zu bewirken. Für die Fortschaffung der reduzierten Assimilationsprodukte sorgt die permanente Zirkulation der Säfte. *J. Brand.*

J. O'Sullivan: Vergleichende Untersuchungen über die Verzuckerungsprodukte der Kartoffelstärke und der Getreidestärken. (Journ. of the Chemical Industr. 1904, **85**, 616; Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 560—561.) Vergl. **Z.** 1905, **10**, 302. — Verf. verglich die von ihm angegebene Methode zur Bestimmung der diastatischen Kraft mit der von Lintner angegebenen; er stellte dabei fest, daß die diastatischen Verzuckerungsprodukte des Kartoffelstärkekleisters nicht im selben Verhältnis Maltose lieferten wie Lintner's lösliche Stärke, welche letztere mehr Maltose ergab. Die Maltose- und Dextrinwerte, die mit Malzauszug bei 65° bei zweistündiger Verzuckerungsdauer bei den verschiedenen Stärken erhalten wurden, waren folgende

	Stärke von						Lintner's
	Kartoffeln	Malz	Gerste I	Gerste II	Mais	Reis	lösliche Stärke
Maltose	50,11	74,86	76,0	75,85	75,20	70,19	76,52 %
Dextrin	49,89	25,14	24,0	24,15	24,80	29,81	23,48 „

Die Kartoffelstärke unterscheidet sich vollständig von den anderen Stärkearten; die von ihr gelieferten Maltosemengen stehen in gar keinem Verhältnis zu den von den übrigen Stärkearten gelieferten Maltosemengen. *J. Brand.*

J. S. Ford: Notiz über die Hydrolyse von Stärke durch Diastase. (Journ. Chem. Soc. London 1904, **85**, 980—983.) — In seinen klassischen Arbeiten über diastatische Wirkung (Compt. rend. Carlsberg, 1879, 1, 2, 118) ist von Kjel-

dahl folgendes Gesetz der Proportionalität aufgestellt worden: „Das Verhältnis zweier Malzauszüge bezüglich ihres Gehalts an Diastase (Fermentkraft) läßt sich ausdrücken durch die Reduktionskraft, die sie äußern, wenn beide auf dieselbe Stärkemenge bei derselben Temperatur und während derselben Zeit einwirken und die Reduktion 25—30 (= etwa 45 % Maltose) nicht überschreitet." Die Versuche wurden von Kjeldahl mit Extrakten aus Darrmalz angestellt und es blieb daher die Frage offen, ob das Gesetz auch für lufttrockenes Malz und für Gerste gültig sei, was z. B. von Ling (Journ. Federat. Inst. Brewing, 1902, 8, 445) bestritten wird. — Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieses Gegenstandes hat Verf. nun Versuche mit Extrakten aus verschiedenen Gersten- und lufttrockenen Malzproben angestellt, indem er sie bei verschiedenen Temperaturen auf zwei verschiedene Präparate von Lintner's löslicher Stärke einwirken ließ, von denen je 10 g folgende Mengen 1/100 N.-Schwefelsäure bezw. 1/100 N.-Natronlauge bei Anwendung von Rosolsäure bezw. Phenolphtalein als Indikatoren erforderten:

	A	B
1/100 N.-Schwefelsäure	neutral	1,5
1/100 N.-Natronlauge	18,0	19,0

Die Extrakte für diese Versuche wurden durch einstündiges Ausschütteln von 20 oder 25 g fein gemahlener Gerste oder Malz mit 500 ccm Wasser und darauf folgendes schnelles Abfiltrieren erhalten. Durch einen Vorversuch wurde die Aktivität der Extrakte festgestellt und diese, wenn notwendig, dermaßen verdünnt, daß die Reduktion die gemäß dem Proportionalitätsgesetz geforderten Grenzen nicht überstieg. — Diese Lösungen wurden sodann zu 70 ccm Stärkelösung hinzugefügt, die Reaktion nach Verlauf einer Stunde durch Zusatz von kaustischer Soda unterbrochen und das Kupferreduktionsvermögen nach Verdünnung auf 100 ccm bei 15,6° nach dem von Brown, Morris und Millar angewendeten Verfahren bestimmt. Abgesehen von einigen geringen experimentellen Fehlern und von solchen, welche auf den Einfluß geringer Mengen von Verunreinigungen auf die amylolytische Wirkung zurückzuführen sind, haben diese Versuche klar ergeben, daß das Proportionalitätsgesetz Kjeldahl's auch für die Diastase in Extrakten von Gerste und lufttrockenem Malz (getrocknet bei 17—40°) gültig ist. — In einer neueren Arbeit (Z. 1905, 9, 19) hat Verf. übrigens auf den Einfluß geringer Verunreinigungen auf die amylolytische Wirkung hingewiesen und dargetan, daß Substanzen, welche außer Amylase in den Extrakten vorhanden sind, die Versuchsergebnisse in einer Ausdehnung beeinflussen können, die von der Natur und der Menge der in den Stärkelösungen vorhandenen Verunreinigungen abhängig ist. — Verf. ist der Ansicht, daß die abweichenden Ergebnisse Ling's auf den Einfluß derartiger Verunreinigungen zurückzuführen sind. *A. Oelker.*

A. Nastjukow: Über die Reaktion zwischen Benzol und Cellulose. (Journ. russk. phys. chim. obscht. **34**, 505—508.) — In seiner früheren Arbeit (1902) hat Verf. darauf hingewiesen, daß er das anfängliche Produkt der Reaktion zwischen Benzol und Cellulose für Tetraphenylcellulose hält, wofür auch die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen sprechen. Die Konstitutionsformel der Tetraphenylcellulose läßt nach Verf. auch die Möglichkeit einer Isomerie zu: Die Phenyle treten an die Stelle des Hydroxylwasserstoffes oder des bei den Kohlenstoffatomen der Cellulose stehenden Wasserstoffes. Die Untersuchung der Produkte der trockenen Destillation und der Oxydation der Tetraphenylcellulose zeigte, daß bei der Bildung derselben in der Tat nicht die Ersetzung des Hydroxylwasserstoffes, sondern des bei den Kohlenstoffatomen der Cellulose stehenden Wasserstoffes durch die Phenyle anzunehmen ist, da hierbei hauptsächlich Toluol und Benzoesäure erhalten werden, d. h. Substanzen mit 7 Atomen Kohlenstoff, während Benzol ja 6 Atome enthält. *A. Rammul.*

P. A. Levene: Die Autolye tierischer Organe. (Americ. Journ. Physiol. 1904, **11**, 437—447; Chem. Centrbl. 1904, II, 1419.) — Die Arbeit behandelt die Autolyse der Hoden und der Milz.

Ferd. Blumenthal: Über das glykolytische Ferment. (Deutsch. mediz. Wochenschr. 1903, **29**, 964; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 9.)

L. Borchardt: Über das zuckerbildende Ferment der Leber. (Arch. Physiol. 1903, **100**, 259; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 40.)

Rob. Behrend und Paul Roth: Über die Birotation der Glykose. (Annal. Chem. 1904, **331**, 359; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 123.)

R. S. Morrell und A. E. Bellars: Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlenhydrate in Gegenwart von Ferrosulfat. (Chem. News 1904, **90**, 158 bis 159; Chem. Centrbl. 1904, II. 1210.)

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

E. Raehlmann: Die ultramikroskopische Untersuchung nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy und ihre Anwendung zur Beobachtung lebender Mikroorganismen. (Münch. med. Wochenschr. 1904, **51**, 58.) — Verf. beschreibt zunächst das Ultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy (Annal. Physik 1903, **10**, 1—39). Dieses besteht aus einem Mikroskop mit einer besonderen Beleuchtungseinrichtung, die auf einer Dunkelfeldbeleuchtung durch Seitenlicht beruht, wobei die Beobachtung im Fokus der intensivsten erreichbaren Beleuchtung stattfindet. Ins Auge des Beobachters gelangt nur dasjenige Licht, welches von den einzelnen in der Flüssigkeit befindlichen Teilchen abgebeugt, bezw. reflektiert wird. Je stärker die Beleuchtung, desto größer ist die zerlegende Wirkung des Mikroskops. Dieser Erfolg beruht in erster Linie auf der Tatsache, daß das Auge um so kleinere Teile zu erkennen vermag, je intensiver das Licht ist, das von ihnen ausgeht (Sonnenstäubchen). Bei den stärksten Beleuchtungsintensitäten können Teilchen von 0,000001 mm linearer Ausdehnung noch sichtbar gemacht werden. Das neue Mikroskop eignet sich aber nicht zur Untersuchung der morphologischen Beschaffenheit zusammenhängender Gewebe, sondern mehr zum Nachweise getrennter materieller, feinster Bestandteile; es wirkt nicht etwa durch stärkere Vergrößerung, sondern dadurch, daß es mittels der fokalen seitlichen Beleuchtung für die bisherige Untersuchung unsichtbare Teilchen selbstleuchtend und in ihrer Eigenfarbe sichtbar macht; es wird daher bei Untersuchungen durchsichtiger fester und flüssiger Körper, insbesondere der kolloidalen Lösungen Dienste leisten. Verf. hat ferner beobachtet, daß Mikroorganismen ohne jede vorhergehende Behandlung oder Färbung in Flüssigkeiten sichtbar wurden und daß man eine Menge solcher zu Gesichte bekommt, die als ultramikroskopisch bisher nicht sichtbar waren. Er beschreibt einige dieser Organismen und stellt fest, daß in faulenden Eiweißlösungen mehrere Arten bisher unbekannter, ultramikroskopischer Mikroorganismen in steter Eigenbewegung vorhanden sind und daß mehrere derselben typische Veränderungen in ihrer Körperform erkennen lassen. Das gleiche gilt für die Bakterien in den Sekreten der Schleimhäute. Bei den Deckglaspräparaten entstehen als konstante Beugungseffekte in einem bestimmten Abstand um die einzelnen Teilchen herum spektrale Konturen, die als rein optische Erscheinungen nicht zum Objekt gehören und die Untersuchung stören. Dieser Beugungserscheinungen wegen ist das Ultramikroskop bei Schnittpräparaten durch zusammenhängendes Gewebe als Auflösungsmittel ungeeignet. *G. Sonntag.*

C. O. Harz: Jodparaffinöl, ein neues Mikroreagens und Einbettungsmedium. (Zeitschr. wissensch. Mikroskop. 1904, **21**, 25—27. Chem. Centrbl. 1904, II, 846.) — 1 Teil Jod wird bei gelinder Wärme in 100 Teilen neutralem,

farblosem Paraffinöl gelöst. Stärkekörner zeigen in diesem Medium eine sehr verschiedene Färbung. Von Kartoffelstärke werden die meisten Körner gelb bis dunkelgelbbraun gefärbt. Dabei erscheint der Kern und eine sich ihm anreihende oft pferdeschweifähnliche Masse dunkelbraun. Wenige Prozente der Körner färben sich blau, andere bleiben farblos. *A. Spieckermann.*

Otto Neubauer: Über die chemische und biologische Bedeutung der Osmiumschwärzung. (Münch. med. Wochenschr. 1904, **51**, 1133.) — Nur oleinhaltige Fette schwärzen sich mit Überosmiumsäure, reines Palmitin und Stearin nicht. Nach den angestellten Untersuchungen reduzieren alle organischen Substanzen mit doppelter oder dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen Überosmiumsäure, während andere Stoffe gar nicht oder erst nach längerer Zeit reagieren. Die Überosmiumsäure ist demnach gar kein Reagens auf Fett, sondern ein Reagens auf ungesättigte Verbindungen; die Schwärzung durch oleinhaltiges Fett stellt nur einen besonderen Fall dar, ein anderes Beispiel, das vielleicht für die Deutung der Schwärzung des degenerierenden Nervengewebes von Bedeutung ist, bildet das Neurin. *G. Sonntag.*

Emile André: Abscheidungen im essigsauren Methylgrün. (Zeitschr. wissensch. Mikrosk. 1904, **20**, 412.) — Bei Gegenwart von Essigsäure treten in wässerigen Methylgrünlösungen im Verlauf von 2—3 Monaten stärkekörnerähnliche Körperchen auf, die mit der Zeit an Zahl und Umfang immer mehr zunehmen. Sie werden durch Alkalien leicht gelöst, von schwachen Säuren dagegen nicht angegriffen; Jodlösung in Jodkali färbt sie gelb. Man wird daher stets zu mikroskopischen Zwecken die essigsaueren Lösungen von Methylgrün frisch bereiten müssen. *W. Roth.*

F. Bordas: Über die Sterilisierung von Kork. (Compt. rend. 1904, **138**, 1287—1288.) — Alle Verfahren zum Reinigen und Bleichen der Korke, wie Erhitzen mit Hypochloritlösungen, Chlor und Schwefliger Säure wirken nicht auf die in den Markkanälen des Korkes enthaltenen Pilze, am wenigsten auf die intrazellulären Mycelfäden. Um die Pilzkeime in der ganzen Masse des Korkes abzutöten, muß man die Korke im Vakuum sterilisieren, indem man sie in einem geschlossenen Gefäß 10 Minuten lang auf 120° erhitzt, dann evakuiert und nun Wasserdampf einströmen läßt, mit welchem man die Korke noch 10 Minuten lang bei 130° erhitzt. *G. Sonntag.*

Konrad Helly: Eine Modifikation der Zenker'schen Fixierungsflüssigkeit. (Zeitschr. wissensch. Mikrosk. 1904, **20**, 413—15.) — Verf. empfiehlt die Zenker'sche Flüssigkeit ohne Essigsäurezusatz. Unmittelbar vor dem Gebrauch setzt Verf. auf 100 Teile der Flüssigkeit — 2,5 Kaliumbichromat, 1,0 Natrium sulfuricum, 5,0 Sublimat und 100,0 destilliertes Wasser — 5 Teile käufliches Formol zu. Man läßt die auf Brutofentemperatur erwärmte Mischung höchstens 6 Stunden bei dieser Temperatur einwirken, bei längerer Fixierungsdauer muß man neue Mengen der Flüssigkeit verwenden. Die Weiterbehandlung geschieht wie bei der Zenker'schen Originalmischung. *W. Roth.*

A. Mavrojannis: Das Formol als Mittel zur Erforschung der Gelatineverflüssigung durch die Mikroben. (Zeitschr. Hyg. 1903, **45**, 108—114.) — Verf. hat nachgewiesen, daß durch verschiedene Bakterienarten verflüssigte Gelatine durch Formaldehyd zum Teil wieder zum Erstarren gebracht werden kann, zum Teil auch nicht. Er schließt daraus, daß die von den einzelnen Arten ausgeschiedenen Enzyme verschieden sind. Bei Versuchen, die er mit Pankreatin und Papain ausführte, ergab sich, daß das Formalin die ersten Spaltungsprodukte der Gelatine, die durch Ammoniumsulfat fällbaren Gelatosen, wieder zum Erstarren bringt, nicht aber die tieferen Spaltungsprodukte, die Gelatinopeptone. Enzyme, die die

Spaltung nur bis zu den Gelatosen führen, scheiden u. a. Bacillus anthracis, Bacterium pyocyaneum, solche, die die Gelatine bis zu den Peptonen abbauen u. a. Vibrio Deneke, Vibrio Finkler-Prior ab, in deren Gelatinekulturen man die betr. Spaltungsstoffe leicht nachweisen kann. *A. Spieckermann.*

O. Emmerling: Ein einfacher und zuverlässiger Anaërobenapparat. (Hyg. Rundschau 1904, **14**, 453—454.) — Der Apparat besteht aus einem dickwandigen 25 cm hohen, 5 cm weiten cylindrischen Glasgefäß, dessen oberes erweitertes Ende mit einem Gummistopfen dicht verschlossen werden kann. Seitlich ist in das Gefäß ein Glasrohr eingeschmolzen durch das es mit einer Saugflasche bezw. einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden kann. Die betr. Reagensglaskultur wird auf einem Bänkchen in das Gefäß gestellt, das 10 ccm Kalilauge enthält. Darauf wird unter Einschaltung einer mit Pyrogallussäurelösung beschickten Waschflasche kräftig evakuiert und sodann die Pyrogallussäurelösung in das evakuierte Gefäß eintreten gelassen. Der Apparat wird von R. Muencke, Berlin, Karlsplatz, hergestellt. *A. Spieckermann.*

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

F. W. Traphagen und **Edm. Burke;** Über das Vorkommen von Salicylsäure in Früchten. (The Canned and Dried Fruit Packer 1904, 4. Okt.; Pharm. Centralh. 1904, **45**, 892.) — Nach dem Berichte der Versuchsstation Montana wurde Salicylsäure in folgenden Früchten nachgewiesen: Erdbeeren, Himbeeren (roten und weißen), Brombeeren, Johannisbeeren, Pflaumen, Schwarzkirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Konkordia-Weintrauben, Holzäpfeln, gewöhnlichen Äpfeln, Apfelsinen und Tomaten, außerdem in Blumenkohl und Stangenbohnen. Mit Phosphorsäure destilliert wurde in je 1 kg Frucht bei Johannisbeeren 0,57 mg, Kirschen 0,4 mg, Pflaumen 0,28 mg, Holzäpfeln 0,24 mg und Weintrauben 0,32 mg gefunden. *P. Buttenberg.*

Wladimir Tichomirow: Über die intrazellularen Einschlüsse im fleischigen Parenchym gewisser Früchte. (Compt. rend. 1904, **139**, 305 bis 306.) — Verf. hat bei Datteln, Kakifeigen, Jujuben, Anonen, welche sich alle durch süßen Geschmack auszeichnen, in deren riesigen Zellsäcken in physikalischer und chemischer Hinsicht gleichartige Einschlüsse gefunden. Die Reaktionen deuten auf die Gegenwart von Tannaten, von einem Glykosid, von Eiweißstoffen und von Fett- oder Harzkörpern hin. Zucker fehlt den Einschlüssen völlig, er findet sich ausschließlich im Saft der benachbarten Parenchymzellen. *G. Sonntag.*

J. J. Hofmann: Extraktbestimmung in Johannisbeersaft. (Pharm. Weekbl. **41**, 854—855; Chem. Centralbl. 1904, II, 1259.) — Zur Extraktbestimmung erhitzt man 10 g bei 100° im Trockenofen, läßt sie im Exsikkator erkalten und wägt. Für die vorläufige Beurteilung eines Saftes genügt in vielen Fällen auch die Bestimmung der Dichte. Ein Saft von 12% Extraktgehalt zeigt ein spezifisches Gewicht bei 20° von etwa 1,053; ein 8%-iger Saft 1,034, ein 4%-iger 1,017. — Um die Güte eines Saftes beurteilen zu können, muß man ferner seinen Aschen- und Säuregehalt bestimmen; der Aschengehalt eines 10%-igen Saftes beträgt 0,35 bis 0,40%, die zur Neutralisation von 10 ccm Saft erforderliche Menge 1/10-Normallauge 32—36 ccm. *G. Sonntag.*

F. Schaffer: Citronensaft. (Bericht des Kantons-Chemikers Bern 1904, 7.) — Die Untersuchung von 6 selbstgepreßten und 2 käuflichen Citronensäften hatte folgendes Ergebnis für 100 ccm:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Citronensäure	6,72	7,00	7,03	6,58	8,50	9,24	6,02	6,05 g
Asche	0,40	0,51	0.39	0,36	0,42	0,42	0,15	0,20
Alkalität der Asche (ccm N.-Alkali)	3,8	4,9	4,6	4,5	5,2	5,6	1,2	2,0
Schwefelsäure (gebunden)	0,0044	—	0,0026	0,0032	0,0037	0,0038	0,0170	0,0131 g

Die Proben 1—6 waren selbst gepreßt, 7—8 aus dem Handel entnommen. Probe 1 und 2 stammten von Citrus limetta, 3—6 von Citrus limonum. Probe 6 war sterilisiert und dabei wohl etwas eingedampft. Die Schwefelsäurebestimmung bietet für die Beurteilung günstige Anhaltspunkte, weil der bei den Imitationen zur Verwendung kommenden technisch reinen Citronensäure bedeutend größere Sulfatmengen anhaften, als im Safte der Citronen vorkommen. *C. Mai.*

H. Kreis: Nachweis von Schwefeldioxyd in Citronensaft. (Bericht des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt, 1904, 12—13.) — Größere Mengen Citronensaft und Citronensyrup waren so stark geschwefelt, daß sich das Schwefeldioxyd durch Geschmack und Geruch bemerkbar machte; es fanden sich bis 0,5 g Schwefeldioxyd im Liter. — In Übereinstimmung mit Farnsteiner (**Z.** 1904, 7, 451) wurde festgestellt, daß auch ungeschwefelte Citronensäfte Jod absorbieren und daher bei der direkten Titration Schwefeldioxyd vortäuschen können, sodaß zu dessen Bestimmung stets das Destillationsverfahren anzuwenden ist. Bei direkter Titration selbstbereiteten Citronensaftes wurden 38—74 ccm $^{1}/_{100}$ N.-Jodlösung für 100 ccm Saft verbraucht, was einem scheinbaren Gehalt von 12—24 mg Schwefeldioxyd entsprechen würde. *C. Mai.*

H. Lührig: Citril. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, 25.) — Ein so bezeichneter, angeblich naturreiner salicylierter Citronensaft besaß folgende Zusammensetzung: Spezif. Gewicht bei 15° 1,0363 (1,0388), des entgeisteten Saftes 1,0381 (1,03918), Extrakt nach Farnsteiner 8,86 (9,38), direkt 9,42 (9,17), Asche 0,3442 (0,516), deren Alkalität in ccm N.-Säure 4,54 (7,12), Zucker als Invertzucker 0,8896 (0,715), Phosphorsäure 0,0253 (0,0335), Glycerin 0,283, Citronensäure wasserfrei 5,66 (5,08), Alkohol 0,42 (0,32), Extraktrest nach Abzug von Säure und Zucker 2,31 (3,58), Totaler Extraktrest nach Farnsteiner 1,55 (2,43). Die eingeklammerten Zahlen stellen die bei einem reinen Citronensaft erhaltenen Werte dar. *C. Mai.*

H. Lührig: Alkoholfreie Getränke. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, 31.) — Die Untersuchung einiger alkoholfreier Getränke hatte folgendes Ergebnis:

100 ccm Flüssigkeit enthielten	Apfelblümchen	Alkoholfreier Traubensaft (Riesling)	Alkoholfreier Traubensaft (Portugies.)	Alkoholfreier Traubensaft (Burgunder)	Preißelbeer-Most
Spezifisches Gewicht	1,0338	1,0564	1,0518	1,0512	1,0468
Alkohol	0	0	0	0	0
Extrakt	8,55	14,92	13,40	13,76	12,57
Mineralstoffe	0,3380	0,2234	0,2825	0,2510	0,1140
Gesamtsäure (als Weinsäure) . . .	0,4200	0,9600	0,7650	0,7575	0,7800
Gesamtzucker (als Invertzucker) . .	6,66	11,43	10,88	11,04	9,57
Saccharose	1,06	1,45	3,07	3,91	2,30

Salicylsäure sowie künstliche Süß- und Farbstoffe waren nicht vorhanden. *C. Mai.*

G. Bertrand: Über einen neuen Zucker der Vogelbeeren. (Bull. sciences pharmacol. 1904, 6, 317—319.)

Maria Parloa: Eingemachte Früchte, Präserven und Gelees. Haushaltsmethoden für ihre Herstellung. (U. S. Depart. of Agriculture, Farmer's Bulletin No. 203. Washington Gouvernement Printing office 1904. 31 Seiten.)

Luft.

H. Wolpert: Über verbrennliche gasförmige Kohlenstoffverbindungen in der Luft. (Archiv f. Hygiene 1905, **52**, 151—178.) — Zur Bestimmung der in der Luft enthaltenen unvollkommen oxydierten gasförmigen Kohlenstoffverbindungen leitete Verf. größere Luftmengen (mindestens 100 l, bis zu etwa 1000 l) zwecks Absorption der Kohlensäure zuerst durch eine Reihe von drei bis vier Röhren mit Barytwasser, dann durch eine elektrisch geheizte, mit Kupferoxyd gefüllte Porzellanröhre und endlich durch eine zweite Reihe von Barytröhren. Derartige Versuche sind bereits früher von Gautier (Z. 1901, **4**, 471—473) ausgeführt, vom Verf. ist die Versuchsanordnung insofern verbessert worden, als er 1. die Luft durch die Verbrennungsröhre und die Barytröhren nicht mittels Aspirators saugte, sondern durch ein Quecksilberpumpwerk hindurchpreßte, 2. eine elektrische Verbrennungsröhre anwendete und 3. statt der Kalilauge Barytwasser benutzte. Die durch die Apparate gepreßte Luft wurde endlich in einer Gasuhr gemessen. Luft aus dem Freien enthielt 0,006 bis 0,025 ⁰/oo, im Mittel 0,015 ⁰/oo verbrennliche gasförmige Kohlenstoffverbindungen (als CO_2). In Prozenten des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft (Kohlensäure I) schwankte der Anteil an unvollkommen oxydierten kohlenstoffhaltigen Gasen (Kohlensäure II) zwischen 1,9 und 7,2 und betrug im Mittel 4,4 ⁰/o. Die Versuche wurden in Berlin angestellt. Gautier hat in der Pariser Stadtluft fast zehnmal so hohe Werte für die aus verbrennlichen Kohlenstoffverbindungen stammende Kohlensäure nachgewiesen (im Mittel 0,123 ⁰/oo); hieraus würde sich, wenn man die (nicht gemessene) fertige Kohlensäure zu 0,375 ⁰/oo annimmt, 33 ⁰/o als Anteil berechnen. Daß die nachgewiesenen verbrennlichen Kohlenstoffverbindungen der Atmosphäre nicht vorwiegend aus dem Boden herrühren können, zeigten Versuche, in denen Bodenluft nur 0 bis 0,006 ⁰/oo (in Prozenten des Kohlensäuregehalts der Bodenluft 0 bis 0,3 ⁰/o) an verbrennlichen Kohlenstoffverbindungen lieferte. — Für Zimmerluft ergab sich ein geringfügiges Mehr an verbrennlichen organischen Gasen gegenüber dem Freien, wenn die Zimmerluft wenig verunreinigt war. So stieg der Kohlensäuregehalt der Luft in dem großen Raum, in welchem sich nur eine Person aufhielt, bei Abwesenheit anderer Kohlensäurequellen nicht höher als auf etwa 0,4 ⁰/oo und es wurden nur 0,025 ⁰/oo = 6,4 ⁰/o des Kohlensäuregehalts für Kohlensäure II gefunden. — Bei den Versuchen über die Verunreinigung der Luft durch Beleuchtung mit verschiedenen Lichtquellen, durch Atmung und durch verschiedene organische Stoffe wurde als luftdicht abschließender Versuchsraum der etwa 7 cbm fassende Eisenblechkasten des Pettenkofer'schen Respirationsapparates benutzt. Die Ergebnisse der mit Leuchtgas (Auer-Brenner) angestellten Versuche waren von denen für Zimmerluft kaum verschieden, wenn die Kohlensäurevermehrung nur gering war; wurden jedoch sehr hohe Kohlensäuregehalte im Kasten hergestellt und daher vor die Barytröhren Kaliumhydrat eingeschaltet, so ergaben sich für Kohlensäure II erheblich geringere Mengen, indem hier anscheinend die betreffenden kohlenstoffhaltigen Gase von der Kalilauge zum großen Teil zurückgehalten wurden. Ganz ähnliche Resultate wurden mit Petroleumlampen erzielt, sofern nur das „Schwitzen“ der Lampen nach Möglichkeit vermieden wurde. Beim Vergleich verschiedener Lichtquellen unter möglichst gleichmäßigen Versuchsbedingungen zeigte sich eine auffallende Übereinstimmung in der Lieferung von unvollkommen verbrannten Kohlenstoffverbindungen, die für Stearinkerzen 1,3 ⁰/o, für

Leuchtgas, einerlei ob Auer- oder Schnittbrenner, 1,5 % und für Petroleumlampen 1,8 % des Kohlensäuregehalts ausmachte. Für die Praxis läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Luftverunreinigung durch Kohlensäure II bei Petroleum größer ist als bei Leuchtgas, weil auf Beseitigung auch der kleinsten den Lampen anhaftenden Ölspuren nicht geachtet wird. — Zwecks Untersuchung der Atemluft wurde die Luft aus dem Kasten untersucht, in dem sich zwei jüngere Personen $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden aufgehalten hatten. Das Verhältnis der verbrennlichen organischen Gase zur produzierten Kohlensäure betrug im Mittel 0,27 %. Hiernach ist zum mindesten soviel sicher, daß der Luft eines geschlossenen Raumes infolge des Aufenthalts von Personen darin außer der Kohlensäure noch andere gasförmige Kohlenstoffverbindungen übermittelt werden. — Bei Versuchen mit Acetylen, das im Kasten aus Karbid entwickelt war, wurde in den Barytröhren der ersten Reihe wenig Acetylen absorbiert; Alkoholdampf wurde dagegen stark absorbiert. Endlich wurde das Verfahren angewendet für die Untersuchung verschiedener organischer Stoffe, indem Verf. Luft hinwegstreichen ließ über Dustleßöl, Jodoform, Formalinpastillen, Chloroform. Vom Dustleßöl fand keine meßbare Abgabe von Kohlensäure II statt. 154 l Luft, die über Jodoform gestrichen waren, gaben die überraschend geringe Menge von 0,005 ‰ Kohlensäure II. Formalinpastillen lieferten eine sehr hohe Abgabe von 0,6 ‰ Kohlensäure in 64 l Luft und eine noch viel höhere Chloroform, 80,0 ‰, bei Untersuchung von 1 l Luft.

G. Sonntag.

C. Flügge: Über Luftverunreinigung, Wärmestauung und Lüftung in geschlossenen Räumen. (Zeitschr. Hyg. u. Inf.-Krankh. 1905, **49**, 363 bis 387.) — Die Abhandlung stützt sich auf die Versuche von B. Heymann, L. Paul und W. Ercklentz (vergl. die nachstehenden Referate), die an Menschen angestellt wurden, um zu ermitteln, ob die Änderungen, welche durch die normalen gasförmigen Ausscheidungen des Menschen in der Luft bewohnter Räume hervorgerufen werden, die Ursachen der beobachteten Gesundheitsstörungen sind. Die von Brown-Séquard begründete Lehre, daß in den gasförmigen Ausscheidungen des Menschen und der Tiere ein Atemgift enthalten sei, das die Gefahr eines Aufenthalts in geschlossenen Räumen bedinge, ist von einer Reihe von Forschern als unrichtig dargetan (vergl. Formánek: Z. 1901, **4**, 1045). Trotzdem wird wohl aus dem Grunde, weil diese Versuche fast nur mit Tieren angestellt worden sind, an der alten Anschauungsweise noch immer festgehalten. Durch die neuerdings an Menschen angestellten Versuche ist erwiesen, daß durch den Stoffwechsel des Menschen keine gasförmigen Ausscheidungen an die umgebende Luft geliefert werden, welche die Bedeutung von Giften haben, und daß in erster Linie thermische Einflüsse in Frage kommen, durch die in menschenerfüllten Räumen oft beobachtete Störungen des Wohlbefindens hervorgerufen werden. Verf. faßt seine Ausführungen in folgende Sätze zusammen: Zahlreiche, mit feineren Prüfungsmethoden und unter genauer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse an gesunden und kranken Menschen angestellte Versuche haben ergeben, daß die chemischen Änderungen der Luftbeschaffenheit, welche in bewohnten Räumen durch die gasförmigen Exkrete der Menschen hervorgerufen werden, eine nachteilige Wirkung auf die Gesundheit der Bewohner nicht ausüben. — Wenn in geschlossenen, mit Menschen gefüllten Räumen gewisse Gesundheitsstörungen, wie Eingenommenheit des Kopfes, Ermüdung, Schwindel, Übelkeit u. s. w. sich bemerkbar machen, so sind diese Symptome lediglich auf Wärmestauung zurückzuführen. — Die thermischen Verhältnisse der uns umgebenden Luft — Wärme, Feuchtigkeit, Bewegung — sind für unser Wohlbefinden von erheblicher größerer Bedeutung als die chemische Luftbeschaffenheit. Auch das erfrischende Gefühl, das bei ausgiebiger Lüftung geschlossener Räume oder im Freien empfunden wird, resultiert nicht sowohl aus der größeren chemischen Reinheit der Luft, sondern aus der besseren Entwärmung des Körpers. — Eine Überwärmung unserer Wohnräume muß daher tunlichst vermieden werden.

Während dies im Hochsommer oft schwer durchzuführen ist, gelingt es in den übrigen Jahreszeiten relativ leicht. — In erster Linie müssen die Heizeinrichtungen stets so betrieben werden, daß die Temperatur die oberste Grenze von 21° niemals überschreitet. Namentlich ist dies in öffentlichen Räumen (Schulen) scharf zu kontrollieren. In der Regel soll die Temperatur der beheizten Räume zwischen 17 und 19° liegen. — In überwarmen Räumen kann oft schon durch künstliche Zirkulation der Luft ohne Zufuhr von Außenluft eine gewisse Abhilfe geleistet werden. — Durch Lüftung in überwarmen Räumen Abhilfe zu schaffen, ist im Winter während der Benutzung des Zimmers durch Menschen gefährlich und zu vermeiden, weil durch die Einwirkung kalter Luftströme auf die vorher überwärmte Haut leicht Erkältungskrankheiten entstehen. Dagegen kann durch periodische Lüftung der Räume zu unbewohnter Zeit der Überwärmung wirksam begegnet werden. — Für die in Wohnräumen vorkommenden Gerüche, die vorzugsweise den Zersetzungen auf Haut und Schleimhäuten sowie den Kleidern der Bewohner entstammen, ist eine gesundheitsschädliche Wirkung nicht nachgewiesen. Dagegen erzeugen diese Gerüche beim Betreten der Räume Ekelempfindung und sind deshalb tunlichst zu beseitigen. Dies kann teils geschehen durch Vorbeugung und Desodorisation, teils durch kontinuierliche Aspirationslüftung, oder durch periodische Zuglüftung des unbewohnten Zimmers. — Die Lüftung hat nicht die Aufgabe und ist nicht imstande, bewohnte Räume von Staub oder Kontagien zu befreien. — Verf. hebt besonders hervor, daß zweifellos in stark mit Menschen erfüllten Wohnräumen Gesundheitsstörungen beobachtet werden; daß übelriechende Wohnungsluft für denjenigen, der sie als solche empfindet, unbedingt zu beanstanden ist und daß auf den Genuß der Luft im Freien außerordentlich großer Wert gelegt werden muß. Aber die Motive für diese Forderungen sind klar zu stellen. Nicht die chemische Beschaffenheit der Luft ist es, sondern die Überwärmung der Wohnräume, die in erster Linie gesundheitsschädlich wirkt und deshalb bekämpft werden muß; die Beanstandung riechender Luft wird gestützt nicht auf ihre durch nichts erwiesene giftige Wirkung, sondern auf die durch sie hervorgerufene Ekelempfindung; und die frische Luft sollen die Menschen aufsuchen, nicht weil sie dann chemisch reinere Luft einatmen, sondern weil namentlich die stete Bewegung der frischen Luft die Wärmeabgabe vom Körper erleichtert und außerdem einen äußerst wohltätigen Reiz auf unsere Haut ausübt. *G. Sonntag.*

Bruno Heymann: Über den Einfluß wieder eingeatmeter Exspirationsluft auf die Kohlensäure-Abgabe. (Zeitschr. Hyg. u. Inf.-Krankh. 1905, **49**, 388—404.) — Wolpert ist auf Grund von Versuchen am Menschen (Arch. Hyg. 1903, **47**, 26—43) zu dem Ergebnis gekommen, daß in zu klein bemessenen oder aus anderen Gründen unzureichend gelüfteten Aufenthaltsräumen durch sich ansammelnde Ausatemluft die Kohlensäureausscheidung des Menschen herabgesetzt wird, womit eine Beeinträchtigung des normalen Stoffwechsels erwiesen und die Frage nach der Existenz schädlicher Stoffe in der Exspirationsluft im positiven Sinne entschieden sei. Verf. erhebt gegen diese Versuche und Schlußfolgerungen Bedenken. Die Berechnung des durchschnittlichen Kohlensäuregehalts des Versuchsraumes in den einzelnen Versuchsphasen sei auf die Voraussetzung einer stets gleichmäßigen Verteilung der Kohlensäure in dem Raume gegründet. Diese sei in den Versuchen jedoch nicht immer gewährleistet. In der Berechnung der Kohlensäurezunahme sei ein Irrtum enthalten. Nach Heymann's Berechnung weisen die für je 1‰ Kohlensäurezuwachs weniger abgegebenen Kohlensäuremengen so verschiedene Werte auf, daß die Aufstellung eines Gesetzes nicht möglich sei. Wolpert's Hypothese sei für die Deutung der schwankenden Ergebnisse weder die einzige, noch die beste Erklärungsmöglichkeit, es kämen vielmehr noch einige andere Faktoren in Betracht, die zum Teil allein, zum Teil mit den übrigen Momenten sehr wohl die beobachtete Erschei-

nung bewirkt haben können. Es seien dies andauernde Ruhe der Versuchspersonen, Mangel an Nahrungsaufnahme innerhalb 5—6 Stunden und Temperatursteigerung. Überdies spräche eine Reihe von Erfahrungen und Untersuchungen gegen die Wolpert'sche Annahme. Viele Tiere halten stundenlang, namentlich im Schlafe, den Kopf tief zwischen den Extremitäten oder unter den Federn versteckt; das Vieh erträgt in den Ställen eine Luft, deren Kohlensäuregehalt nach Schultze und Maercker andauernd die Norm bis um das Zehnfache und mehr übersteigt. Es ist nicht zu zweifeln, daß unter Umständen auch beim Menschen für viele Stunden (im Bett) die Umgebung des Kopfes eine außerordentliche Anreicherung an Exspirationsprodukten erleidet. Gleichwohl weiß die Erfahrung und klinische Beobachtung nichts von Schädigungen. Selbst unter normalen Verhältnissen reicht in geschlossenen Räumen der Rhythmus der Atmung und die Stärke des Ausatmungsstromes nicht hin, um die ausgeatmete Luft völlig aus dem Bereich der nächsten Einatmung zu entfernen. Lehmann hat gefunden, daß bei einer ruhig atmenden, freistehenden Person der Kohlensäuregehalt der Einatmungsluft denjenigen der Zimmerluft um 1,5—5 ‰ übertraf und bei einer in Kissen liegenden Person 6,78 ‰ betrug. Verf. hat diese Versuche an sich selbst mit verbesserter Methode wiederholt. Sie ergaben (mit Ausnahme eines einzigen Versuchs, dessen geringerer Ausschlag auf das Hin- und Hergehen anderer Menschen in der Nähe der Versuchsperson zurückgeführt wird), daß der Kohlensäuregehalt der Einatmungsluft von dem der Zimmerluft um wenigstens 0,362 ‰ differiert und sich selbst bei freiem Sitzen bis über 1 ‰, bei mäßiger Stauung der Ausatmungsluft bis 2 ‰. bei stärkerer, aber keineswegs übertriebener Behinderung durch Seitenlage des Kopfes in Federkissen bis 4,402 ‰ erhebt.

G. Sonntag.

L. Paul: Die Wirkungen der Luft bewohnter Räume. (Zeitschr. Hyg. und Inf.-Krankh. 1905, **49**, 405—432.) — Verf. hat es unternommen, durch einwandfreie Versuche am Menschen festzustellen, ob durch Wärmestauung alle Wirkungen einer mit gasförmigen Ausscheidungen von menschlicher Haut und Lunge erfüllten Luft erklärt werden können und ob die chemische Veränderung ganz ohne Einfluß auf das Wohlbefinden ist. Im ganzen wurden zehn Versuchspersonen benutzt; die Versuche wurden in einem Glaskasten von etwa 3 cbm Inhalt vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabellen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß der Kohlensäuregehalt der Luft in den Versuchen 10—16,1 ‰ erreichte, ein Wert, der in Schulen, Kirchen, Versammlungsräumen wohl nie so hoch ist. Trotzdem konnten Versuchspersonen, die sich in dieser verunreinigten Luft stundenlang aufhielten, subjektiv niemals das Eintreten irgendwelcher unangenehmer Symptome wahrnehmen, sondern fühlten sich während der ganzen Versuchsdauer durchaus wohl. Subjektive störende Empfindungen traten erst dann bei allen Versuchspersonen auf, wenn eine gewisse Wärmestauung in Betracht kommen konnte. Bei einer Feuchtigkeit von 50 % und darunter traten deutliche störende Empfindungen meist erst von 26° an auf. Betrug die Feuchtigkeit der Luft 75—80 %, so traten stets schon bei etwa 24° zweifellose Störungen auf; es waren die gleichen Symptome, die als Folgen des Aufenthalts in überfüllten Räumen beobachtet werden. Daß diese Störungen nur auf die Wärmestauungen zu beziehen sind, wurde objektiv erhärtet durch Messungen der Stirntemperatur mit Hilfe empfindlicher Thermoelemente und der Feuchtigkeits- und Temperaturmessungen mittels Kleiderhygrometer und -thermometer. In allen Versuchen trat, sobald die Verhältnisse des Versuchskastens so gewählt waren, daß Wärmestauung eintreten konnte, die maximale Erhöhung der Hauttemperatur an der Stirn und die Steigerung der Feuchtigkeit auf der bekleideten Haut deutlich hervor und diesen objektiven Zeichen folgten ausnahmslos die subjektiven, unangenehmen Empfindungen nach. Ein längerer Aufenthalt im Versuchskasten bei anhaltender Wärmestauung wurde sehr lästig bezw. unerträglich. Eine künstliche Bewegung der Luft im Kasten

durch einen Ventilator bewirkte fast sofort Zurückgehen der störenden Empfindungen, ebenso prompt reagierte die Stirntemperatur, während die Feuchtigkeit und namentlich die Temperatur der bekleideten Haut sich nur langsam der Norm wieder näherte. Sobald die Luftbewegung aufhörte, traten sehr rasch alle subjektiven und objektiven Erscheinungen der Wärmestauung wieder auf. Hieraus geht hervor, daß lediglich die Wärmestauung für die Störungen des Wohlbefindens in engen oder mit Menschen überfüllten Räumen verantwortlich zu machen ist und nicht die chemische Veränderung der Luft durch gasförmige Ausscheidungen. Bestätigt wurden diese Ergebnisse noch durch Versuche, bei denen entweder der Körper im Kasten bei hoher Temperatur und Feuchtigkeit eingeschlossen war, aber durch geeignete Vorrichtung Außenluft atmen konnte oder der Körper sich außerhalb des Kastens befand, aber die durch eine andere Person verunreinigte Kastenluft atmete. Im ersten Falle war das Einatmen frischer Luft ohne jede Wirkung, im anderen Falle (wenn nur durch Schließen der Nasenlöcher dafür gesorgt wurde, daß die Geruchsempfindung ausgeschlossen war) hatten die Versuchspersonen nicht den Eindruck, sich in schlechter Luft zu befinden.

G. Sonntag.

W. Ercklentz: Verhalten Kranker gegenüber verunreinigter Wohnungsluft. (Zeitschr. Hyg. u. Inf.-Krankh. 1905, **49**, 433—446.) — In einer Reihe von Versuchen, die zur Ergänzung der Paul'schen Untersuchungen (vergl. das vorstehende Referat) an kranken Personen vorgenommen wurden, stellte Verf. fest, daß nur die thermischen Verhältnisse der Umgebung kranke und hervorragend empfindliche Menschen zu beeinflussen imstande sind, während der Einfluß der chemischen Verunreinigung der Luft durch gasförmige Ausscheidungen des Menschen sich nicht geltend macht.

G. Sonntag.

Berghaus: Der „Vakuumreiniger", ein Apparat zur staubfreien Reinigung der Wohnräume. (Archiv f. Hygiene 1905, **53**, 67—77.) — Der zur Entstaubung von Wohnräumen und deren Ausstattungsgegenständen (Polstermöbel, Vorhänge, Teppiche) dienende Apparat besteht im wesentlichen aus einer Luftpumpe, einem Vakuumraum, in dem sich ein Filtersack aus dichtem Leinwandgewebe befindet und von dem eine Schlauchleitung zu den zu reinigenden Räumen führt. Das freie Ende des Schlauches wird mit verschieden geformten metallenen Mundstücken versehen. Die Luftpumpe wird durch einen Motor betrieben und saugt etwa 60 (einzylindrige Pumpe) oder 120 (zweizylindrige Pumpe) cbm Luft in der Minute durch das Filter. Bringt man das Mundstück auf den zu entstaubenden Gegenstand, so wird der auf oder in dem Gewebe ruhende Staub kräftig angesaugt, durch die Schlauchleitung dem Vakuumraum zugeführt und von dem Filter zurückgehalten. Der Apparat kann als fahrbare oder feststehende Einrichtung verwendet werden. Verf. hat die Leistungsfähigkeit des Apparates geprüft, indem er einerseits Teppiche, Hotelzimmer, Eisenbahnwagen auf gewöhnliche Weise und mit dem Vakuumreiniger reinigen ließ und die mit letzterem entfernte Staubmenge bestimmte, andererseits die Anzahl der Luftkeime vor, während und nach der Reinigung in den betreffenden Räumen feststellte. Die Ergebnisse waren folgende: Die Saugwirkung der Apparate beschränkte sich nicht auf die Oberfläche der Teppiche und Polster, sie machte sich auch in den tiefer gelegenen Teilen geltend, auch der unter den Teppichen auf den Fußböden liegende Staub, selbst kleine Steinchen, Eisenteilchen, Motten wurden mitgerissen. Aus Zimmern und Teppichen, die durch Klopfen und Kehren einer gründlichen und anscheinend vollkommenen Reinigung unterzogen waren, konnten noch nachträglich mittels des Vakuumreinigers erhebliche Mengen Staub entfernt werden. Ein Aufwirbeln des Staubes und mit ihm der Bakterien findet nicht statt. Der abgesaugte Staub kann leicht unschädlich gemacht werden, während der durch Ausklopfen aufgewirbelte Staub nicht nur die Umgebung in weitem Umfange belästigt, sondern in erster Linie eine

ständige Gefahr einer Infektion für die Arbeiter infolge Einatmung von Krankheitskeimen bildet. Vom gesundheitlichen Standpunkt betrachtet bedeuten daher die Vakuum-Reinigerapparate einen Fortschritt auf dem Gebiet der Wohnungshygiene. Ihrer allgemeinen Einführung stehen zunächst noch die ziemlich erheblichen Kosten ihrer Beschaffung und auch der leihweisen Benutzung entgegen. *G. Sonntag.*

V. Conrad und **M. Topolansky**: Elektrische Leitfähigkeit und Ozon-Gehalt der Luft. (Physikalische Zeitschrift 1904, **5**, 749—750; Chem. Centrbl. 1904, II, 1587.)

A. F. Lauenstein: Vergleich einiger vereinfachter Methoden zur Bestimmung von Kohlensäure in der Luft. (Journ. ochranenija narodnawo sdrawija 1903, **15**, 422; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 116.)

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

K. W. Charitschkow: Die Elementarzusammensetzung der russischen Naphtasorten und Grundlagen zur Klassifikation derselben. (Journ. russ. phys.-chim. obscht. **34**, 629—632.) — Nach Verf. kann man auf Grund der Elementarzusammensetzung die verschiedenen Naphtasorten nicht charakterisieren, da mit Zunahme der Atomzahl des Kohlen- und Wasserstoffes in den für die einzelnen Naphtasorten typischen zyklichen Körpern von der Zusammensetzung C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}, der Elementarunterschied zwischen diesen Kohlenwasserstoffen allmählich ausgeglichen wird. Die folgende Tabelle der Elementarzusammensetzung von verschiedenen Naphta-Arten aus dem Kaukasus und Mittelasien zeigt z. B., daß die Paraffin-Naphta aus Transkaspien eine der Baku'schen und Grosny'schen paraffinlosen Naphta sehr ähnliche Zusammensetzung hat, was nur dadurch erklärt werden kann, daß in der ersten Naphta die Grenz-Kohlenwasserstoffe mit einem höheren Siedepunkt überwiegen im Unterschied zu den beiden letzteren Naphtaarten, die zum größten Teil aus Naphtenen bestehen, deren Siedepunkt und also auch das Molekulargewicht höchstwahrscheinlich niedriger sind.

Elementarzusammensetzung der russischen Naphta-Arten

Naphta-Art und Herkunft	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	Stickstoff %	Schwefel %	Analytiker
Baku'sche Naphta, aus Chiderdsinde	85,72	12,97	1,31	—	—	K. W. Charitschkow
Gudronartige (schwere, spez. Gew. 0,940) Naphta, ebendortselbst	85,07	10,54	4,31	—	—	K. W. Charitschkow
Aus Transkaspien „Naphta-Berg“	86,00	12,95	0,90	—	0,02	K. W. Charitschkow
Tscheleken'sche Schwer-Naphta	78,42	15,55	5,88	0,22	Spuren	K. W. Charitschkow
Aus Transkaspien (woher?)	86,87	12,19	0,80	—	0,16	W. Markownikow
Grosny (spez. Gew. 0,906)	86,41	13,00	0,40	0,07	0,10	K. W. Charitschkow
Baku	86,65	13,35	—	—	—	W. Markownikow

Schon 1896 sprach Verf. die Ansicht aus, daß die russische Naphta in 2 Klassen zu teilen ist, in „Paraffin-Naphta“ und „paraffinlose oder Naphten-Naphta“. Dieselbe Einteilung wurde später auch von anderen, mit der Arbeit des Verf's. offenbar nicht bekannten Autoren (Engler, Zaloziecky u. a.) vorgeschlagen. Nachher sind in Amerika noch 2 Typen von Naphta gefunden worden: die schwefelhaltige oder Maberit

und stickstoffhaltige oder Werturait, die in Rußland nicht vorkommen. — Verf. schlug seinerzeit auch vor, die paraffinlose Naphta in 2 Unterabteilungen einzuteilen und die eine, durch hohes spezifisches Gewicht der Reste und durch Sauerstoffreichtum charakteristische Abart die „harzige Naphta" oder nach W. Markownikow „Markownikit", die andere an Schmierölen reiche, im Kaukasus sehr verbreitete Art die „ölartige Naphta" oder „Kaukasit" zu nennen. Die beiden genannten Naphta-Arten können außer durch die physikalischen Eigenschaften durch folgende Reaktion voneinander unterschieden werden: Es werden 1,0 g Kaukasit und Markownikit in je 100 ccm Petroläther gelöst und im Kolorimeter (Farbenmaß) verglichen. Die Intensität der Färbung des Kaukasites verhält sich zu derjenigen des Markownikites wie 1 : 2, infolge der im ersteren enthaltenen Harze. Nach Bearbeitung der Lösungen mit Schwefelsäure tritt der Unterschied in der Färbung noch schärfer hervor. *A. Rammul.*

Rudolf Wischin: Die zyklischen Polymethylene des Erdöls. — (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 814—818.) — Verf. gibt einen Überblick über die Fortschritte der wissenschaftlichen Forschung über die Chemie der zyklischen Polymethylene in den letzten zwei Jahren. Insbesondere gewinnen die natürlichen Kohlenwasserstoffe der kaukasischen Naphtha immer mehr an Wert als Ausgangsmaterialien für wissenschaftliche Arbeiten. Der Bericht gibt dann eine Aufzählung der aus dieser Naphtha bisher dargestellten Kohlenwasserstoffe und deren Derivate, die folgenden Gruppen angehören: Naphthene C_nH_{2n}, Naphthylene C_nH_{2n-2}, Naphthenterpene C_nH_{2n-4}, Polynaphthene $(C_nH_{2n-1})x$, Polynaphthylene $(C_nH_{2n-2})x$, Naphthenole $C_nH_{2n-1}.OH$, Naphthenole $C_nH_{2n-2}(OH)_2$, Aldehyde $C_nH_{2n-1}.COH$, Naphthenketone $C_nH_{2n-1}.CO$ Alk., Zyklische Ketone $C_nH_{2n2-}.O$, Zyklische Ketone $C_nH_{2n-4}.O$, Ketonalkohole und Zyklische Polymethylenkarbonsäuren (Naphthensäuren). Das größte Interesse unter den höheren Homologen verdienen die im russischen Petroleum massenhaft vorkommenden isomeren Dekanaphthene $C_{10}H_{20}$, welche ja nichts anderes sind als Isomere hydrierter Terpene. *C. A. Neufeld.*

K. W. Charitschkow: Über die Naphta des Fergangebietes. (Journ. russk. phys.-chim. obscht. **34**, 395—397.) — Das Turkestangebiet und im besonderen das Fergangebiet ziehen in letzter Zeit die Aufmerksamkeit der Naphta-Fabrikanten auf sich, obwohl in der Literatur noch nichts über die Naphta dieses Gebietes bekannt ist. In einer früheren Arbeit hat Verf. schon darauf hingewiesen, daß die zu einer bestimmten Klasse gehörige Naphta auch in einer bestimmten Region vorkommt und daß das östlich vom Kaspi-See gelegene Gebiet paraffinreiche Naphta liefert. Diese Ansichten wurden bestätigt durch die Ergebnisse der Untersuchung der aus diesem Gebiete, insbesondere aus dem Fergangebiete (Ljekan), dem Verf. zugesandten Naphta. Die Naphta hatte ein spez. Gew. von 0,8615 und einen Siedepunkt von 99° und gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion	Siedepunkt	Ausbeute	Spezif. Gewicht	Entflammungspunkt
1	100—150°	0,5 %	0,720	—
2	150—270°	23,8 „	0,791	23°
3	270—300°	8,3 „	—	—
Rest	über 300°	62,8 „	0,902	125°
Verlust	—	3,6 „	—	—

Nach dem Reinigen mit 1,5 %-iger Schwefelsäure und Alkali-Überschuß gab die Fraktion 3 ein recht gutes theefarbiges Petroleum. Im ganzen gibt die aus Ljekan kommende Naphta wenig gutes Petroleum. Die Naphtareste haben die Konsistenz von Schmieren und geben nach Reinigung mit Schwefelsäure und Filtrieren durch Knochenkohle ein Vaselin von guter Qualität. Nach Verf. müßte bei der Bearbeitung dieser Naphta gerade auf die Fabrikation von Vaselin die Hauptaufmerksamkeit

gelenkt werden und nicht darauf gebaut werden, daß diese Naphta das Heizmaterial für die zukünftige große mittelasiatische Eisenbahn liefern wird. Schwefel wurde nach Lidow 0,57 % und Paraffin nach Schukow und Panjuchin 2,6 % gefunden. Die fraktionierte Destillation zeigte, daß Benzin wenig enthalten ist in der untersuchten Naphta, welche fast identisch ist mit dem 1. Typus, d. h. paraffinreicher Tscheleken'schen Naphta. *A. Rammul.*

D. Kudisch: Untersuchung des in Kiew käuflichen Petroleums. (Journ. russk. phys.-chim. obscht. **34**, 201—202.) — Verf. hat 6 Proben des in Kiew käuflichen Baku'schen Petroleums untersucht und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt:

	Spez. Gewicht	Destillat in Vol.-%				Zähigkeit bei		Entflammungs-punkt	Schwefel %
		137—150°	150—200°	200—270°	über 270°	1° C	20° C		
Niedrigst	0,82300	5,0	31,0	45,5	13,0	1,1909	1,0636	32,5°	0,0045
Höchst	0,82368	6,0	36,0	47,5	15,5	1,2050	1,0727	36,0°	0,0050

Feste Bestandteile enthielten die Proben selbst bei einer Abkühlung bis —20° nicht; die Färbung lag zwischen Wld und JR nach dem Kolorimeter von Wilson-Ludolf. Alle Proben lösten sich vollständig in absolutem Alkohol und erwiesen sich als vollkommen gereinigt. Verf. kommt zu dem Schlusse, daß die untersuchten Proben allen an gutes Petroleum zu stellenden Anforderungen genügen. *A. Rammul.*

Rudolf Nettel: Analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 867.) — I. Bestimmung der Verunreinigungen im Erdöl. Zur raschen und genauen Bestimmung von Wasser und Bohrschlamm schlägt Verf. folgende Methode vor: Man bestimmt die Verdünnung, die eine Salzsäure von bekannter Konzentration beim Schütteln mit wasserhaltigem Rohöl erfährt. Hierdurch erfährt man den Wassergehalt. Der Schlamm kann durch Filtrieren eines Rohöl-Benzingemisches und Wägen bestimmt werden. — Die von M. Wielezynski (Naphtha 1904, Heft 2) vorgeschlagene Bestimmung des Wassers durch Einwirkung des Rohöls auf Calciumkarbid ist für die Praxis kaum verwertbar, da sich der volumetrischen Messung des Acetylens große Hindernisse entgegenstellen. Verf. hat Versuche im Gange, die die Umsetzung des Acetylens in Acetylenkupfer mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösung bezwecken; Bericht darüber folgt später. — II. Eine bequeme Methode zur Stockpunktsbestimmung der Schmieröle. Anstatt den Gefrierpunkt durch Beobachtung des Öles beim Neigen des Reagensglases zu ermitteln, wirft man von Grad zu Grad ein Schrotkorn von 1,75 mm Durchmesser durch eine zweite Bohrung im Stopfen auf das Öl. Wie zahlreiche Beobachtungen ergaben, bleibt das Kügelchen an der Oberfläche liegen, wenn der Stockpunkt erreicht ist. Bei der Stockpunktsbestimmung dunkler Öle kann man durch Färbung der Kugel mit Zinkweiß die Beobachtung sehr erleichtern. Wirft man das Schrotkorn auf das bereits erstarrte Öl, so kann man den Schmelzpunkt des Öles stets bei derselben Temperatur beobachten. Dadurch sind die subjektiven Beobachtungen, wie sie sich bei der üblichen Methode ereignen, vermieden. *C. A. Neufeld.*

Leop. Singer: Fortschritte der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1903. (Österr. Chem.-Ztg. 1904, **7**, 510—518.)

K. Charitschkow: Die neue Fraktionsmethode der Naphtha in Zusammenhang mit der Frage über die Klassifikation flüssiger Bitumina. (Westnik shirow. weschtsch. 1904, **5**, 132; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 392.)

K. Charitschkow: Ist es möglich, aus der Qualität der Naphtharückstände auf die Qualität und Ausbeute daraus zu gewinnender mineralischer Schmieröle zu schließen? (Westnik shirow. weschtsch. 1904, **5**, 150; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 392.

K. Charitschkow: Die alkalische Probe und die Qualität des Kerosins. (Westnik shirow. weschtsch. 1904, **5**, 35; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep 119.)

C. J. Istrati und M. Michailescou: Einwirkung der Schwefelsäure auf Paraffin. (Bull. Soc. Sciences de Bucarest 1904, **13**, 143—155; Chem. Centrbl. 1904, II, 1447—1448.)

E. Graefe: Über Mischungen von Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1144—1149.)

Holde: Transformatorenöle. (Mittlg. a. d. Königl. Materialprüf.-Amt. 1904, **22**, 147—150.)

C. Chr. Schmidt: Mitteilung über Ölschmierung. (Riga'sche Industrie-Ztg. 1904, **30**, 258; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 393.)

Patente.

Alexander Adiassewich in London: Verfahren zum Reinigen von Mineralölen, insbesondere von Schieferölen. D.R.P. 159262 vom 9. Februar 1904 (Patentbl. 1905, **26**, 655). — Zur Reinigung der Öle läßt man nacheinander verdünnte Schwefelsäure, Alkali und endlich Aluminiumchlorid auf die Öle einwirken, und zwar in der Weise, daß die Behandlung mit jeder dieser Substanzen in der Hitze unter Druck erfolgt — Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß nach der Behandlung mit jedem einzelnen der genannten Stoffe eine Trennung desselben von dem Öl und ein Auswaschen des letzteren vorgenommen wird. — Die Temperatur und der Druck, denen das Gemisch ausgesetzt wird, sowie die Mengenverhältnisse zwischen Reagens und Öl sind abhängig von der Art und der Reinheit des angewendeten Öls, wobei im allgemeinen der Grundsatz gilt, daß je höher der Siedepunkt des Öles liegt, um so höher auch Druck und Temperatur sein müssen.

Dr. Christian Deichler in Charlottenburg und **Dr. Rudolf Lesser** in Berlin: Verfahren zur Entfernung sowohl der schwefelhaltigen wie der schwefelfreien Verunreinigungen aus Erdöl. D.R.P. 160717 vom 22. Januar 1904 (Patentbl. 1905, **26**, 1048). — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, um sämtliche störenden Verunreinigungen des Rohpetroleums bezw. seiner Fraktionen auf einfache und billige Weise völlig und ohne wesentlichen Materialverlust in einer Operation zu entfernen. Es besteht im wesentlichen darin, daß man das Erdöl (event. nach vorheriger Entwässerung) während der Destillation der Einwirkung von metallischem Natrium aussetzt. Vorteilhaft wird das Verfahren derart ausgeführt, daß man das Natriummetall zusammen mit dem zu reinigenden Rohprodukt in ein Destillationsgefäß einbringt und das Öl abdestilliert, wobei es sich empfiehlt, Öl und Metall durch Rühren innig zu mischen.

Julius Stockhausen in Crefeld: Verfahren zur Herstellung von Mineralölemulsionen. D.R.P. 159220 vom 14. Dezember 1902 (Patentbl. 1905, **26**, 823). — Das Verfahren bezweckt die Herstellung von Mineralölemulsionen, welche sich innig mit Wasser mischen lassen und infolgedessen ein gleichmäßiges Aufbringen und Verteilen auf der Textilfaser und ebenso nach Belieben ein gleichmäßiges Wiederabziehen von derselben gestatten. — Dieser Zweck wird im wesentlichen dadurch erreicht, daß die Öle mit der durch Verseifen von sulfoniertem Rizinusöl gemäß Patent 113433 dargestellten Seife oder mit den durch Verseifen anderer äquivalenter sulfonierter Fette und Öle in gleicher Weise gewonnenen gelatineartigen Seifen behandelt werden. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt soll in der Färberei für die Avivage, in der Spinnerei zum Einfetten von Gespinstfasern, als Zusatz zu Farbbädern, zum Entfernen von Mineralölflecken aus Stoffen und in der Lederindustrie zum Schmieren von Leder Verwendung finden.

Vincenz Urbanek in Deutsch Krawarn i. Schl.: Verfahren zur Herstellung eines mit Wasser eine bleibende Emulsion bildenden Schmiermittels. D.R.P. 159526 vom 3. März 1903 (Patentbl. 1905, **26**, 824). — Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, welches bezweckt, ein mit Wasser mischbares Schmiermittel durch Verwendung von in bekannter Weise ozonisiertem Vaselinöl herzustellen, welches einerseits den Schmierstoff verbilligt und ferner mit Wasser eine bleibende Emulsion bildet. — Zur Ausführung des Verfahrens leitet man zunächst in Vaselinöl während etwa 15 Minuten in bekannter Weise Sauerstoff oder Luft ein, wodurch der zusammenhängende Zustand des Öles aufgehoben wird, und setzt diesem dann etwa 20% Wollfett hinzu. Dieses Gemisch wird mit Wasser so lange verrührt, bis ein homogenes Gemisch entsteht, welches sich nicht entmischt und für alle Arten von Schmierzwecken eignet. — Der Wollfettzusatz dient dabei dem Zweck, die Emulgierbarkeit des Öls mit dem Wasser zu erhöhen. *A. Oelker.*

Ätherische Öle.

E. Berté: Über eine neue indirekte Bestimmungsmethode der Aldehyde im Citronenöle. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 805—806.) — In einem Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm mit Steigrohr werden 10 ccm Citronenöl mit 50 ccm gesättigter Kaliumbisulfitlösung bis zur Bildung einer Emulsion geschüttelt und darauf unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten auf das Wasserbad gestellt. Man läßt die Mischung erkalten, erwärmt nochmals 5 Minuten unter kräftigem Schütteln, läßt wieder erkalten, überläßt die Mischung in einem Hahntrichter von 100 ccm längere Zeit der Ruhe und gießt die obere Terpenschicht von der unteren, die gebundenen Aldehyde enthaltenden Schicht ab. Die Terpenschicht wird zweimal mit wenig Wasser gewaschen, unter Zugabe von etwas wasserfreiem Natriumsulfat filtriert und die klare Flüssigkeit polarisiert. Aus dem Unterschied zwischen den Drehungen des ursprünglichen Öles und der Terpene bei der gleichen Temperatur wird indirekt die Menge der vorhandenen Aldehyde nach der Formel $C = \frac{100\,(A - a)}{A}$ berechnet, wobei a die Drehung des ursprünglichen, A die des vom Aldehyd befreiten Öles und C den Prozentgehalt der Aldehyde bedeuten. — Die Untersuchung von 7 reinen Citronenölen nach diesem Verfahren ergab Citralgehalte von 6,85—7,40%.

C. Mai.

Schimmel & Co.: Falsches Rosmarinöl. (Bericht April 1905, 69—70.) — Zum Denaturieren wird ein Rosmarinöl zu halbem Preise verkauft, das nichts anderes als eine Fraktion des Kampferöles ist. Einige solche Surrogate zeigten spezifische Gewichte von 0,8860—0,9053, Drehung α_D + 4° 23′ bis + 25° 30′, Löslichkeit in 0,4 bis 5 Raumteilen 90%-igen Alkohols. Derartige Falsifikate sind leicht zu erkennen, da sie in mindestens einer der für Rosmarinöl charakteristischen Eigenschaften (spezifisches Gewicht 0,900—0,920, α_D bis + 15°, löslich in 0,5 Volumen 90%-igen Alkohols) abweichen. Meist macht auch schon der Geruch die Kampferölfraktionen kenntlich.

C. Mai.

Schimmel & Co.: Verfälschung von Lavendelöl. (Bericht vom April 1905, 52—55.) — Als Verfälschungsmittel des Lavendelöles wurden Terpentinöl, Rosmarinöl, Spiköl und sogenanntes spanisches Lavendelöl gefunden. Reines Lavendelöl besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,882—0,895 bei 15°, Drehung von —3 bis —9°, Estergehalt 30—40%, löslich in 2—3 Raumteilen 70%-igen Alkohols, unter Umständen mit geringer Opaleszenz. Terpentinöl vermindert spezifisches Gewicht und Löslichkeit und beeinflußt die Drehung, und zwar wird diese durch das linksdrehende französische Terpentinöl erhöht, durch das rechtsdrehende amerikanische erniedrigt. Spiköl erhöht das spezifische Gewicht und drückt die Drehung herab, während die Löslichkeit unverändert bleibt. Spanisches Lavendelöl verhält sich wie Spiköl, beeinflußt aber die Drehung weniger. Rosmarinöl ruft ähnliche Veränderungen wie Spiköl hervor, vermindert aber die Löslichkeit. Durch alle diese Fälschungsmittel wird der Estergehalt stark vermindert. Zur Erhöhung des Estergehaltes war zwei verfälschten Proben Bernsteinsäureäthylester beigemengt worden. Zum Nachweis der Bernsteinsäure wurden 10 g des Öles mit alkoholischem Kali 1 Stunde lang auf dem Wasserbade verseift, der größte Teil des Alkohols in einer Porzellanschale verdampft, die Flüssigkeit mit etwa 100 ccm Wasser in einen Scheidetrichter gespült, die öligen Anteile mit Äther ausgeschüttelt, die wässerige Lösung stark eingeengt, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und die organischen Säuren mit Äther aufgenommen. Der Verdunstungsrückstand derÄtherausschüttelung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, stark abgekühlt und mit Äther angeschlämmt, wobei ein feinkrystallinischer Rückstand blieb, der nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure von 184—185° zeigte.

C. Mai.

L. Rosenthaler: Ein Beitrag zur Vanillin-Salzsäure-Reaktion. (Zeitschr. analyt. Chem. 1905, **44**, 292—301.) — Verf. zeigt u. a., daß die Vanillin-Salzsäure mit einzelnen ätherischen Ölen charakteristische Färbungen gibt, die vielleicht als Identitätsreaktionen einzelner Öle verwendet werden können. Die Reaktion wird ausgeführt, indem ein Tropfen Öl zu einer 1%-igen Lösung von Vanillin in Salzsäure zugesetzt, das Gemisch zunächst 1/4 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann zum Sieden erhitzt wird. Da beim Erhitzen öfters Körper entstehen, die die Färbungen verdecken, werden die wässerigen Flüssigkeiten nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, der die Verunreinigungen aufnimmt. Es wurden u. a. folgende Reaktionen beobachtet:

Ätherisches Öl	Nach 1/4 Stunde	Nach dem Erhitzen	Nach der Ätherausschüttelung
Nelkenöl	—	schwach violett, später grünlich	grünlich
Bergamottöl	gelb, dann hellgrün	desgl.	dunkelgrün
Citronenöl	hellgrün	braun, violett	blaugrün
Ceylon-Zimtöl	—	gelbgrün	gelbgrün
Chines. Zimtöl	—	—	schwach violett
Rosmarinöl	verschwindend violett	blaugrün	blaugrün
Lavendelöl	grünlich	violett, dann grün	dunkelgrün
Thymianöl	schwach rotviolett	desgl.	desgl.
Pfefferminzöl	rötlich	braunrot	rotviolett
Fenchelöl	—	grün	blaugrün
Kümmelöl	—	violett, dann grün	grün
Rektif. Terpentinöl	verschwindend schwach rosa	grün	dunkelgrün
Rosenöl	blau, blaugrün	rotviolett, grünlich	desgl.
Geraniumöl	grün	desgl.	desgl.
Citronellöl	rosa, violett, grün	desgl.	desgl.

C. Mai.

Utz: Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl. II. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1905, **12**, 71—73 und 99—100.) — Verf. bestätigt die Beobachtung von Sundwik (Z. 1905, **9**, 248), wonach sich im Handel durch trockene Destillation gewonnene Terpentinölsorten befinden, die keine Oxydasen-Reaktionen zu geben vermögen. Eine Probe solchen Terpentinöles besaß ein spezif. Gewicht von 0,861 bei 15°, Polarisation im 200 mm Rohr +33,92°, Refraktion 1,4723 = 70 Skalenteile des Butterrefraktometers. Bei der gebrochenen Destillation ging die Hauptmenge bei 160—162°, eine weitere bis 165° über. Die Refraktion der Fraktionen bis 165° war 1,4720, die des Rückstandes 1,4798. Beim Übergießen eines Stückchens Kaliumhydroxyd mit diesem Terpentinöl bildete sich erst nach 20 bis 24 Stunden ein deutlicher gelbbrauner Überzug. Wenn der bis 165° destillierende Anteil des Öles längere Zeit der Einwirkung von Licht und Luft ausgesetzt wird, so vermag er alsdann mit frischer Milch, Blut u. s. w. die bekannten Reaktionen zu geben. Weiter wurde bestätigt, daß die Bestimmung der Refraktion des in rauchender Schwefelsäure unlöslichen Terpentinölanteiles, die man mit seiner Mengenbestimmung nach Herzfeld (Z. 1904, **7**, 438) verbinden kann, brauchbare Anhaltspunkte für die Beurteilung von Terpentinöl geben kann. Es wurden indessen mehrmals Terpentinölproben untersucht, bei denen mit rauchender Schwefelsäure gar keine Abscheidung mehr erfolgte, in welchen Fällen die erste Abscheidung mit Schwefelsäure zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens benutzt wurde. — Die Nachprüfung der von Herzfeld (Z. 1905, **9**, 249) angegebenen Reaktion auf Kienöl mit Schwefeldioxyd

ergab, daß mit amerikanischem Terpentinöl dabei eine schneeweiße, sehr langsam sich trennende Emulsion entsteht; rektifiziertes, sowie griechisches und österreichisches Terpentinöl zeigen gleiches Verhalten, doch trennen sich die Schichten ziemlich rasch. Dagegen färben sich alle Sorten Kienöl deutscher und russischer Herkunft, roh und gereinigt gelbgrün. Auch in Gemischen mit amerikanischem Terpentinöl tritt die Färbung ein; Terpentinölersatzmittel, Benzolpräparate, Petroleumdestillate geben die Reaktion nicht. Es scheint, daß der die Reaktion mit Schwefeldioxyd veranlassende Stoff des Kienöles durch wiederholte Destillation abgeschieden werden kann. — Eine weitere Reaktion zur Unterscheidung von Terpentin- und Kienöl besteht im Vermischen gleicher Raumteile Öl und Zinnchlorürlösung (Bettendorfs' Reagens). Dabei wird österreichisches Terpentinöl farblos, Reagens gelb; griechisches Öl gelb, Reagens orange; amerikanisches Öl gelb, Reagens orange. Dagegen färbte sich bei allen Kienölsorten die Zinnchlorürlösung himbeerrot; das Öl blieb meist gelb, doch färbten sich manche auch selbst himbeerrot. Bei einzelnen Sorten trat dann die Braun- oder Schwarzfärbung nach Lyon mit Salzsäure ein. Die Reaktion tritt auch in Gemischen von Kien- und Terpentinöl oder Ersatzmitteln ein. Letztere selbst geben die Reaktion nicht. *C. Mai.*

L. Raby: Änderung des Drehungsvermögens des Terpentinöles. (Ann. chim. analyt. 1905, **10**, 146—147.) — Nach Riban (Encyclop. Chim. **55**, 687) ist die Summe der Drehungen verschiedener Fraktionen bei säurefreiem, trockenem Terpentinöl gleich der des ursprünglichen Öles. Nach den Versuchen des Verf. verhält sich Terpentinöl, das eine gewisse Menge Säure und Feuchtigkeit enthält, anders. Eine Handelssorte wurde durch gebrochene Destillation in fünf Teile zerlegt, die alle eine geringere Drehung besaßen, als das ursprüngliche Öl. Nach vier Monaten hatte sich die Drehung der vier ersten Fraktionen beträchtlich erhöht, während die der fünften Fraktion, des Destillationsrückstandes, keine wesentliche Änderung aufwies. Verdünnt man die frischdestillierten Fraktionen mit gleichen Raumteilen inaktiven Olivenöles, so steigt ihr Drehungsvermögen sofort auf den Wert, den es im reinen Öl beim Stehen allmählich erreicht. *C. Mai.*

E. Valenta: Harzessenz, Kienöle und Terpentinöle, ein Beitrag zur Prüfung des Terpentinöles. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 807—808.) — Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen der zum Versetzen von Terpentinöl in Betracht kommenden Fraktionen des Harzöles (Pinolin) können kaum zur Erkennung eines Pinolinzusatzes zum Terpentinöl herangezogen werden, da gerade die in Betracht kommenden Fraktionen hierin mit Terpentinöl übereinstimmen. Wohl aber läßt sich durch Fraktionieren und Prüfung der niedriger siedenden Anteile mit verschiedenen Reagentien ein solcher Zusatz nachweisen. So zeigen z. B. die betreffenden Fraktionen des Pinolins die Gelbfärbung beim Schütteln mit Schwefeldioxyd nach Herzfeld, während reine Terpentinöle und Petroldestillate farblos bleiben, doch ist man mit dieser Reaktion allein nicht imstande, einen Zusatz von Pinolin nachzuweisen, da auch Kienöle u. s. w. die Reaktion geben. Die bis 160° übergehenden Anteile des Rohpinolins geben mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure eine tief grüne Färbung. Ferner geben diese Fraktionen, wie auch gereinigtes Pinolin für sich beim vorsichtigen Erwärmen mit 1—2 Teilen einer 6 %-igen Lösung von Jod in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff tief grüne bis olivgrüne Färbungen. Die kräftigsten Färbungen geben die Fraktionen unter 150°. Da weder Terpentinöl noch Kienöl, Petroleumdestillate u. s. w. die Reaktion geben, gelingt es danach einen Pinolinzusatz zum Terpentinöl nachzuweisen, wenn man das fragliche Öl der gebrochenen Destillation unterwirft und die unter 160° übergehenden Anteile zur Reaktion anwendet. — Die Kienöle haben ein etwas höheres Lichtbrechungsvermögen als reine Terpentinöle, die optische Drehung beider ist dagegen nicht ver-

schieden, da die Kienöle ja nur durch brenzliche Produkte verunreinigte Terpentinöle sind. Wenn man gleiche Raumteile Terpentinöl und 1 %-ige Goldchloridlösung schüttelt, eine Minute im Wasserbad erwärmt und wieder schüttelt, so zeigen reine Terpentinöle nur in der Ölschicht eine Goldausscheidung; die Lösung selbst wird nicht entfärbt. Die Öle der Kienölgruppe, raffiniert oder nicht, desgleichen Pinolin entfärben dagegen die Goldlösung vollkommen; bei Pinolin tritt die Entfärbung am schnellsten ein. — Schüttelt man 5 ccm 10 %-iger Jodkaliumlösung mit 10 ccm Öl und 10 ccm Schwefelkohlenstoff, so geben frische Terpentinöle eine gelbe, wässerige und eine himbeerrote Ölschicht. Die Kienöle geben eine gelblichrote Ölschicht, während Pinolin, Petroldestillate und Harzöle mehr oder weniger blaßgelb gefärbte Ölschichten geben. Bei den Kienölen trübt sich die Ölschicht beim Zusatz des Schwefelkohlenstoffes, bei reinen Terpentinölen nicht. *C. Mai.*

M. Gerber: Übersicht über die neueren Arbeiten über ätherische Öle und die Chemie der Terpene. (Monit. scientif. 1905, [4] **19**, 5—18 und 183—193.)

Patente.

Heine & Co. in Leipzig: Verfahren zur Herstellung künstlicher Blumengerüche. D.R.P. 155287 vom 24. Oktober 1902 (Patentbl. 1904, **25**, 1886). — Zur Herstellung künstlicher Blumengerüche wird ein bei etwa 225—226° siedender Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$ vom spez. Gew. 0,880, welcher für sich allein oder in Mischung mit seinen Fettsäureestern in geeigneten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von anderen Riechstoffen aufgelöst ist, verwendet. Man erhält diesen neuen Terpenalkohol, wenn man Neroliöl im Vakuum sorgfältig fraktioniert und die unter 25 mm Druck bei 120—140° siedende Fraktion verseift. Diese Fraktion enthält den Alkohol teils in freiem teils in esterifiziertem Zustand. Das verseifte und gereinigte Öl wird in Benzollösung mit gleichen Teilen Phtalsäureanhydrid 1—1,5 Stunden erhitzt; die gebildeten saueren Phtalsäureester werden mit verdünnter Sodalösung aufgenommen, durch Ausäthern von nicht angegriffenem Neroliöl befreit, mit Säuren ausgefällt und mit alkoholischem Kali verseift. Man erhält so ein Gemisch des neuen Terpenalkohols (Nerol) mit Geraniol, welch letzteres durch Behandeln mit Chlorcalcium und darauf folgendes Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid entfernt wird.

Dr. E. Knoevenagel in Heidelberg: Verfahren zur Gewinnung eines Riechstoffes aus Citrylidenacetessigester. D.R.P. 156115 vom 24. August 1902 (Patentblatt 1905, **26**, 6). — Um aus Citrylidenacetessigester einen Riechstoff herzustellen wird das Kondensationsprodukt von Citral mit Acetessigester zunächst mehrere Stunden mit oder ohne Zusatz von Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt und dadurch in isomere Ester von höherem spezifischem Gewicht und niedrigerem Siedepunkt umgewandelt. Diese Produkte werden hierauf entweder nach Methoden, die durch die Umlagerungen beim Pseudojonon und den Pseudojononderivaten bekannt geworden sind oder durch Addition von Halogenwasserstoffen und Wiederabspaltung nach bekannten Verfahren in Riechstoffe verwandelt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/M.: Verfahren zur Darstellung von Cyklogeraniolidenaceton. D.R.P. 158075 vom 20. September 1902. (Patentbl. 1905, **26**, 514.) — Das Verfahren besteht darin, daß man den nach dem Verfahren des Patentes 141973 erhältlichen Cyklogeraniolenaldehyd mit Aceton und dessen Homologen auf höhere Temperatur erhitzt oder unter dem Einfluß alkalischer Agentien wie Kali, Natron, Baryt etc. in wässeriger oder alkoholischer Lösung oder auch bei Ausschluß von Lösungsmitteln zu öligen Verbindungen von ausgesprochenem Blütengeruch vereinigt.

Dr. Paul Alexander in Spandau: Verfahren zur Darstellung von nach Veilchen riechenden Produkten aus Pseudojonon und dessen Derivaten. D.R.P. 157647 vom 9. Februar 1901. (Patentbl. 1905, **26**, 205.) — Bei der Darstellung von nach Veilchen riechenden Duftstoffen aus Citral oder denjenigen Ölen, welche Citral enthalten, wie z. B. Lemongrasöl, und Aceton oder dessen Homologen, oder mit Acetessigester oder anderen Derivaten des Acetons, erhält man bekanntlich als Riechstoff nicht zu verwendende Zwischenprodukte, wie Pseudojonon oder dessen Homologe bezw. Derivate. Diese Zwischenprodukte müssen erst durch Umlagerung in den Riechstoff übergeführt werden. — Während nun bisher diese Umwandlung nur mit Hilfe von Schwefelsäure oder anderen Säuren bezw. durch saure oder oxydierende Salze bewirkt werden konnte, geschieht dies nach dem vorliegenden Verfahren dadurch, daß man die genannten Produkte mit Wasser oder indifferenten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von solchen Salzen, die bei höherer Temperatur keine Säure abspalten, auf Temperaturen über 100° erhitzt. *A. Oelker.*

Farben.

A. J. J. Vandevelde: Giftigkeit von Anilinfarben. (Chem. Weekblad 1903, **1**, 53—56.) — Zur Bestimmung der Giftigkeit wird die plasmolytische Methode angewendet. Verf. hatte diese Methode schon gebraucht bei der Bestimmung der Giftigkeit von Alkoholen und Essenzen (Tijdschr. voor Toegepaste Scheikunde en Hygiene 1903, **6**, 257). Verf. fängt an mit der Bestimmung der kritischen Äthylalkohollösung, d. h. einer Lösung von solcher Konzentration, daß die Plasmolyse noch eben möglich ist, aber bei Zufügung von Spuren Äthylalkohol aufhört durch Tötung des Protoplasmas. Nun wird für den Farbstoff zusammen mit dem Alkohol die kritische Lösung aufgesucht. Ist die Farbe nicht giftig, so ist der Alkoholgehalt derselbe wie bei der kritischen reinen Alkohollösung; ist das Gegenteil der Fall, so ist der Alkoholgehalt ein geringerer. Hieraus läßt sich für den Farbstoff der kritische Koeffizient berechnen, d. h. die Anzahl Gramm der Farbe, die isotoxisch ist mit 100 g absolutem Alkohol. Verf. hat 48 Farbstoffe untersucht; 21 waren plasmolytisch nicht giftig, 27 plasmolytisch giftig. Es ist allerdings nötig, auch auf andere Weisen die Toxizität zu bestimmen. Verf. hat hiermit schon einen Anfang gemacht und gibt in dieser Abhandlung vorläufige Resultate, die er mit Kulturen von Weichtieren in gefärbtem Wasser erhalten hat. *J. G. Maschhaupt.*

J. Thomann: Paraphenylendiamin als Bestandteil von Haarfärbemitteln. (Schweizer. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1904, **42**, 680.) — Veranlaßt durch die Mitteilung von H. Kreis (**Z.** 1905, **9**, 187) hat Verf. das als „unschädliche Nußhaarfarbe“ bezeichnete Nutin, nach dessen Gebrauche einige Jahre zuvor Krankheitserscheinungen beobachtet worden waren, untersucht und darin Paraphenylendiamin nachgewiesen. — [In Hamburg (Bericht des Hygien. Instituts 1900/02, 87) waren in zwei Fällen durch die Haarfarbe Juvenil heftige Hauterkrankungen und Reizerscheinungen an den Augen eingetreten. Das betr. Mittel enthielt ebenfalls Paraphenylendiamin. — Ref.] *P. Buttenberg.*

A. Wingler: Haarfärbemittel. (Bericht der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Konstanz 1904.) — Rossetters bleifreies, unschädliches Haarwasser enthielt 3,54 % Bleiacetat. *C. Mai.*

Patente.

William Phillips Thompson in Liverpool, Engl.: Verfahren zur Herstellung von Farbmassen bezw. Anstrichfarben. D.R.P. 160676 vom 8. Dezember 1903 (Patentblatt 1905, **26**, 988). — Bei der Herstellung der neuen Farb- oder Anstrichmassen wird als Füllstoff der von der Spiegelglasfabrikation abfallende feine Schleifsand verwendet. Die Vorzüge dieses Abfallproduktes bestehen, abgesehen von seiner großen Billigkeit, darin, daß es infolge seiner äußerst feinen pulverförmigen Beschaffenheit stets in dem Farbenmedium suspendiert bleibt und infolge seiner Durchsichtigkeit selbst geringe Mengen eines Farbpigments nicht verhüllt, sodaß mit einer gegebenen Menge eine größere Oberfläche bedeckt werden kann als mit derselben Menge einer der bekannten Anstrichfarben. *A. Oelker.*

Metalllegierungen und Metallgeräte.

F. Blum: Über das Schicksal des Bleis im Organismus, nebst Bemerkungen über die Therapie des Saturnismus und über die Vermeidung der Bleigefahr. (Wien. med. Wochenschr. 1904, **54**, 538—543.) — Fütterungsversuche mit Bleiverbindungen, die mit der Nahrung fein verteilt verabreicht wurden, an Stallhasen ergaben, daß die Wasserlöslichkeit der Bleiverbindungen allein für ihre Resorption und Giftentfaltung nicht maßgebend ist. Das unlösliche Bleiweiß entwickelt eine ganz ähnliche Giftigkeit wie das lösliche Bleiacetat und das Bleichlorid; nicht viel anders verhält es sich mit dem Bleioxyd, der Glätte und dem Bleijodid,

während sich das ebenso schwer lösliche Schwefelblei als ungiftig erweist. Die Erklärung hierfür ist, daß das Schwefelblei von den Verdauungssäften fast gar nicht angegriffen wird, während die Bleiglätte und das Bleiweiß in lösliche und resorbierbare Verbindungen übergehen. Bleiacetat, -chlorid und -jodid sind, das letztere zwar nur in geringem Maße, an und für sich löslich und verlieren ihre Löslichkeit durch die Verdauungssäfte des Magens nicht. Lösliche Bleiverbindungen geben mit Eiweißverbindungen keine unlöslichen Albuminate. Bei Gegenwart von Salzsäure fällt verdünnte Bleiacetatlösung Pepton nicht; ein bei ungenügender Säuremenge entstandener Niederschlag wird durch Zugabe von Salzsäure wieder gelöst. Fügt man zu einer schwefelsaueren Peptonlösung Bleiacetat in nicht zu großem Überschuß, so entsteht keine Fällung; eine geeignete Schwefelsäuremenge vermag sogar einen Bleialbumosenniederschlag wieder zu lösen. Schwefelsäure-Limonade kann daher kein Prophylaktikum gegen Bleiaufnahme sein. Auch die Jodtherapie, soweit sie eine schnellere Entfernung des Bleis aus dem Organismus anstrebt, beruht auf falscher Voraussetzung. Wird Bleijodid in Gelatinekapseln unter die Haut von Tieren gebracht, so wird aus einem Teil des Bleijodids unter dem Einfluß der doppeltkohlensauren Verbindungen des Blutes und der Gewebeflüssigkeit Jodwasserstoff gebildet und von den Nieren ausgeschieden. Von dem unveränderten Bleijodid und von dem durch Umsetzung entstandenen basischen Bleikarbonat wird ein Teil fortgeführt und kommt überall im Verdauungstraktus zur Ausscheidung, während der größere Teil als basisches Bleikarbonat zurückbleibt. Der Darm ist die hauptsächlichste Ausscheidungsstätte für das Blei, während die Niere wohl nur bei plötzlicher Überschwemmung des Organismus mit Bleiverbindungen in nennenswerter Weise Blei durchläßt. Eine Ausfuhr von Blei mit dem Harn unter dem Einfluß von per os gegebenen Jodalkalien findet nicht statt; bei Tieren, die mit Bleiweiß vergiftet wurden, konnte nach Eingabe von Jodkalium kein Blei im Harn gefunden werden. — Gelangt Blei auf irgend eine Weise, vom Magen oder von der Haut aus, in den Körper, so wird es allmählich als basisches Karbonat niedergeschlagen und in den Verdauungskanal geschafft. Hier aber wird, sei es durch die Säuren des Magens oder durch die Verdauungssäfte des Dünndarmes, das Blei zum Teil resorbierbar gemacht. Nur der Teil des Bleis, der in die tieferen Darmpartien abgegeben wird, dürfte vollständig und endgültig schadlos gemacht sein. Hiernach würden sich die beim Menschen häufig beobachteten Rezidive der Bleikolik selbst bei solchen Leuten, die nach dem ersten Anfalle nie mehr mit Blei in Berührung kamen, erklären. Die innere Therapie des Saturnismus, soweit sie eine Verhinderung der Resorption des in den Magen-Darmapparat gelangten Bleis oder eine schnellere Ausscheidung des in das Körperinnere aufgenommenen Bleis anstrebt, verfügt noch nicht über zuverlässige Mittel. Bezüglich der Prophylaxis hält Verf. die Empfehlung einer kräftigen Reinigung mit Seife für verfehlt. Sind die Hände eines Arbeiters mit Bleiweiß, Bleioxyd, Mennige beschmutzt und wirkt Seife darauf ein, so entstehen Bleiseifen, die der Haut noch viel zäher anhaften und nicht weniger giftig sind als andere Bleiverbindungen. Um dies festanhaftende Blei unschädlich zu machen, scheint sich am besten die „Akremnin-Seife" (Schwefelalkali enthaltende Seife) zu eignen, welche beim Waschen das anhaftende Blei in die verhältnismäßig unschädliche Form des Bleisulfids überführt. Der Umstand, daß die Haut dunkel gefärbt wird, spielt für die meisten Arbeiter keine Rolle, ist dagegen ein vorzügliches Warnungszeichen.

G. Sonntag.

de Haas: Gefährliches Küchengeschirr. (Weekbl. voor Geneesk. 1904, No. 25; Deutsch. med. Wochenschr. 1904, **30**, 1007.) — Im akademischen Krankenhaus zu Leiden traten wiederholt Endemien von Durchfall auf. Durch Zufall wurde entdeckt und durch planmäßige Untersuchung nachgewiesen, daß dieselben durch akute Kupfervergiftung entstanden, die durch Zubereitung der Speisen in kupfernen Geschirren mit schlechter oder schadhaft gewordener Verzinnung verursacht wurde.

Außerdem ergab sich in emaillierten und verzinnten Geschirren ein sehr hoher Bleigehalt. *G. Sonntag.*

Riche: Über den Gebrauch von Aluminiumblättern zum Einwickeln von Nahrungsmitteln. (Rev. intern. falsific. 1904, **17**, 45—46.) — Neuerdings werden außer dem Aluminiumpapier (mit Aluminiumpulver bedecktes Papier) auch Blätter aus reinem Aluminium nach Art der Zinnfolie bis $^{1}/_{100}$ mm Dicke hergestellt. Luft, Wasser, Wein, Bier, Äpfelwein, Kaffee, Milch, Öle und Fette wirken weniger auf Aluminium ein, als auf Blei, Zink und Zinn. Von Milchsäure und Essigsäure werden Zinn und Nickel stärker angegriffen, als Aluminium. Kochsalzlösung wirkt wohl mehr; für die Benutzung als Umhüllungsmittel für Schokolade, Bonbons u. s. w. kommt disse Angreifbarkeit nicht in Frage, auch wohl nicht bei anderen festen Nahrungsmitteln. Vom hygienischen Standpunkt aus ist die Verwendung von Aluminiumpapier und -folie als unbedenklich anzusehen. *G. Sonntag.*

William Campbell: Über die Struktur von Legierungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 1290—1315.)

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Milch und Käse.

Hessen. **Erlaß des Ministeriums des Innern,** betr. Grundsätze für den Erlaß von Milchverkaufsordnungen. Vom 26. Januar 1903. (Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1905, **29**, 490—492.)

An die Großherzoglichen Kreisämter.

Bei Ausführung der Milchverkaufsordnungen, welche nach dem von uns im Jahre 1880 aufgestellten Entwurf erlassen worden sind, hat sich das Bedürfnis nach mehrfachen Änderungen und Zusätzen zu diesen Verordnungen herausgestellt. Wir haben deshalb einen neuen Entwurf aufgestellt, den wir Ihnen anliegend mit der Empfehlung zugehen lassen, die bestehenden Milchverkaufsordnungen danach abzuändern und bei neu zu erlassenden Milchverkaufsordnungen die neue Fassung zugrunde zu legen. Wir sehen demnächst der Einsendung von je 2 Abdrücken der hiernach erlassenen Verordnung für unsere Akten entgegen.

Rothe. v. Bechthold.

Entwurf einer Milchverkaufsordnung für den Kreis . . . (die Stadt) . . .

Mit Genehmigung des Ministeriums des Innern vom . . . . wird für den Kreis (die Stadt, die Gemeinde) . . . . auf Grund des Art. 78 der Kreisordnung und des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln folgendes verordnet:

§ 1. Wer im Kreis (der Stadt) . . . . gewerbsmäßig Milch verkaufen, feilhalten oder sonst in Verkehr bringen will, hat dies binnen 8 Tagen nach Beginn des Betriebs der zuständigen Behörde (Kreisamt, Polizeiamt) schriftlich anzuzeigen und von derselben einen Abdruck dieser Milchverkaufsordnung gegen Erstattung der Druckkosten in Empfang zu nehmen. Wer Milch der im § 18 bezeichneten Art in Verkehr bringen oder eine Milchkuranstalt errichten will, hat dies 14 Tage vorher dem Kreisamt (Polizeiamt) anzuzeigen und die Erklärung abzugeben, daß er die unter a bis m des § 18 enthaltenen Bestimmungen befolgen wolle. Die Niederlegung des Milchverkaufs, die Verlegung der gewerblichen Niederlassung an einen anderen Ort sowie die Errichtung einer Zweigniederlassung ist binnen gleicher Frist bei dieser Behörde anzuzeigen.

§ 2. Vom Verkehr ausgeschlossen ist jede Milch, welche gesundheitsschädlich, verdorben oder verfälscht ist, insbesondere

a) Milch von Tieren, welche von Milzbrand, Lungenseuche, Rauschbrand, Tollwut, Pocken, Krankheiten mit Gelbsucht, Blutvergiftung, Gebärmutterentzündung oder anderen fieberhaften Erkrankungen befallen sind, bei denen die Nachgeburt nicht abgegangen ist, bei denen krankhafter Ausfluß aus den Geschlechtsteilen besteht oder welche infolge von Krankheit stark abgemagert sind — sofern nicht die Bestimmungen des Reichsviehseuchengesetzes oder der hierzu erlassenen Ausführungsvorschriften etwas anderes bestimmen;

b) Milch von Tieren, denen Arsen- oder Quecksilberpräparate, Brechweinstein, Nießwurz, Opium, Jod, Krotonöl, Aloe, Eserin, Pilokarpin oder andere Alkaloide beigebracht worden sind, 3 Tage lang von der letzten Verabreichung ab;

c) Milch, welche von Tieren kurz vor dem Gebären und innerhalb einer Woche nachher gewonnen wird;

d) Milch, welche auf andere Weise als durch Abrahmen, Abkochen, Sterilisieren, Pasteurisieren oder Gefrieren (vgl. § 19) verändert ist, sowie Milch, welcher fremde Stoffe, insbesondere Wasser, Eis oder chemische Konservierungsmittel zugesetzt sind;

e) Milch, welche bitter, schleimig, übelriechend, verunreinigt oder außergewöhnlich gefärbt ist;

f) Milch, welche angesäuert ist, d. i., welche mehr als 10 Säuregrade enthält oder die Abkochung oder die Alkoholprobe (Mischung von 70%-igem Alkohol und ebensoviel Milch) nicht aushält;

g) Gemische verschiedener Milchsorten, insbesondere auch von Vollmilch und Magermilch (vgl. § 3);

h) Rahm (Sahne), Sauermilch (Dickmilch), Buttermilch und Molken, sofern sie aus Milch bereitet sind, welche nach Ziffer a bis e zu beanstanden ist.

§ 3. Milch darf nur als „Vollmilch" oder als „Magermilch" in den Verkehr gebracht werden.

„Vollmilch" ist das unveränderte Gesamtgemelke einer oder mehrerer ganz ausgemolkener Kühe, mit mindestens 3% Fettgehalt. Werden mehrere Kühe gleichzeitig zur Milchgewinnung benutzt, so ist deren Milch zu mischen. Letztere Vorschrift findet keine Anwendung, wenn die Milch zum unmittelbaren Genuß in das Trinkgefäß gemolken und darin verabreicht wird.

Als Magermilch ist zu bezeichnen:

1. Milch, der Fett (Rahm) entnommen ist,
2. unveränderte Milch, deren Fettgehalt weniger als 3% beträgt.

Unter Milch ohne nähere Bezeichnung ist stets Vollmilch zu verstehen. Der Verkäufer ist für diese Beschaffenheit der von ihm in Verkehr gebrachten Milch haftbar.

§ 4. Bei der Gewinnung, Aufbewahrung, Beförderung und Behandlung der Milch muß mit der größten Sorgfalt und Reinlichkeit verfahren und alles vermieden werden, was die Appetitlichkeit, Genießbarkeit und Haltbarkeit der Milch irgendwie beeinträchtigen könnte. Insbesondere sind die Vorschriften der §§ 6 bis 16 zu beobachten.

§ 5. Die Räume, in denen die für den Verkauf bestimmte Milch aufbewahrt, verarbeitet oder verkauft wird, sollen trocken, durch Tageslicht beleuchtet und luftig sein, stets auf das Sorgfältigste rein, staubfrei und kühl gehalten und täglich gelüftet werden. Sie dürfen nicht als Wohn- oder Schlafstätten oder sonst in einer Weise benutzt werden, welche auf die Beschaffenheit der Milch von nachteiligem Einflusse sein könnte. Insbesondere dürfen sie nicht zur Aufbewahrung von Kleidungsstücken oder Futtervorräten verwendet werden. Entsprechen die Räume den vorstehenden Anforderungen nicht, so kann ihre Benutzung untersagt und dem Inhaber der Milchverkauf verboten werden.

§ 6. Beim Melken der Tiere ist die größte Reinlichkeit zu beobachten. Insbesondere ist vor dem Melken das Euter des Tieres zu reinigen. Die melkenden Personen haben beim Melken saubere Schürzen zu tragen und vor dem Beginn des Melkens Hände und Unterarm mit Seifenwasser zu reinigen.

§ 7. Personen, welche an ansteckenden oder ekelerregenden Krankheiten leiden oder mit Geschwüren oder Ausschlag an den Händen, Unterarmen oder im Gesicht behaftet sind, sowie Personen, welche mit derartig erkrankten Personen in Berührung kommen, sind vom Melken, Transportieren und überhaupt von jeder Behandlung der Milch, sowie vom Reinigen der Milchgefäße und Aufbewahrungsräume ausgeschlossen und dürfen mit solchen Verrichtungen nicht beauftragt werden.

§ 8. Erkrankt ein Milchproduzent oder Milchhändler oder eine Person, welche zu dessen Haushalte gehört, an einer ansteckenden Krankheit, insbesondere Cholera, Blattern, Typhus, Ruhr, Diphtherie, Scharlach oder Übertragung der Maul- und Klauenseuche (Mundseuche), so hat der Haushaltungsvorstand oder dessen Vertreter dies der Polizeibehörde unverzüglich anzuzeigen.

§ 9. Die zur Gewinnung, Aufbewahrung, Beförderung, zum Verkauf und zum Ausmessen der Milch bestimmten Gefäße müssen so beschaffen sein, daß sie weder irgendwelche Bestandteile an die Milch abgeben, noch die Beschaffenheit der Milch in irgend einer Weise verändern können. Es sind daher Gefäße aus Kupfer, Messing oder Zink sowie Tongefäße mit schlechter oder schadhafter Glasur und eiserne Gefäße mit bleihaltigem oder rissig oder brüchig gewordenem Email als Milchgefäße unzulässig.

§ 10. Milchgefäße dürfen zu anderen Zwecken als zur Gewinnung, Aufbewahrung und zum Vertrieb von Milch nicht verwendet werden. Sie sind nur in sorgfältig gereinigtem Zustande in Gebrauch zu nehmen und auch während der Benutzung vor jeder Verunreinigung zu schützen.

§ 11. Sämtliche Milchgefäße, mit Ausnahme der zum Ausmessen dienenden Maßgefäße, müssen mit gut schließenden Deckeln versehen sein und abgesehen vom Ein- und Umfüllen stets verschlossen gehalten werden. Die Verwendung von Papier, bleihaltigem Gummi, Lappen, Stroh und dergleichen zur Abdichtung der Deckel ist verboten.

§ 12. Milchgefäße von 2 l und mehr Inhalt sollen eine so weite Öffnung haben, daß die Hand eines Erwachsenen zur Reinigung bequem hineinlangen kann.

§ 13. Gefäße, in denen Milch von einem Produzenten an einen Händler oder von einem Händler an einen anderen Händler befördert wird, müssen von dem Absender mit einem gegen unbefugtes Öffnen sichernden Verschlusse (Plomben, Siegel oder dergleichen) und mit einem Kennzeichen, aus welchem der Absender ersichtlich ist, versehen sein. Der Verschluß darf nur im Beisein des Empfängers oder seines Beauftragten geöffnet werden.

§ 14. Die zum Ausmessen dienenden Gefäße müssen mit einer geeigneten Handhabe versehen sein, damit die Hand beim Schöpfen oder Einfüllen nicht mit der Milch in Berührung kommt.

§ 15. Die zur Beförderung der Milch dienenden Wagen oder Karren müssen stets in reinlichem Zustande gehalten werden. Auf denselben dürfen außer Milch, Molkereiprodukten und Eiern andere Gegenstände, insbesondere Wasser (Hundefuhrwerke ausgenommen, für welche das Mitführen eines Trinkgefäßes mit Wasser polizeilich vorgeschrieben ist) nicht mitgeführt werden.

§ 16. Die einzelnen Milchsorten dürfen nur in Gefäßen aufbewahrt und in Verkehr gebracht werden, welche mit der deutlichen, dauerhaften, in die Augen fallenden Bezeichnung der betreffenden Milchsorte versehen sind. „Magermilch" darf ausschließlich in viereckigen Blechkannen in Verkehr gebracht werden, während derartige Kannen für andere Milchsorten ausgeschlossen sind. Bei geschlossenen Milchwagen sind die Bezeichnungen der Milchsorten sowohl an den Milchgefäßen als auf der Wagenwand unmittelbar über den betreffenden Auslaßöffnungen (Abflußhähnen) anzubringen. Beim Vertriebe der Milch in Flaschen muß die Bezeichnung der Sorte auf diesen angebracht sein.

§ 17. Auf den Verkehr mit Rahm, Buttermilch, saurer Milch, Molken, sowie mit Milch anderer Tiere als Kühe, finden vorstehende Bestimmungen sinngemäße Anwendung. Die Gefäße, in welchen diese Milchprodukte und Milchsorten in den Verkehr gebracht werden, müssen durch deutliche Aufschrift des Inhalts kenntlich gemacht sein.

§ 18. Als „Kur-", „Kinder-", „Säuglings-", „Kontroll-", „Vorzugs-", „Gesundheitsmilch" oder Milch mit ähnlichem Namen, der den Glauben erwecken soll oder kann, daß es sich um eine Milch handle, die in gesundheitlicher Beziehung der gewöhnlichen Vollmilch vorzuziehen sei, darf nur eine solche Vollmilch in Verkehr gebracht werden, welche außer den vorstehenden noch folgenden besonderen Bestimmungen (a bis m) entspricht:

a) Die zur Gewinnung solcher Milch bestimmten Kühe sind in einem besonderen, geräumigen, hellen, leicht zu lüftenden mit festem undurchlässigem Fußboden und mit Wasserspülung versehenem Stalle aufzustellen. Dieser Stall ist als Kindermilch- oder Kurmilchstall zu bezeichnen und in ihm dürfen sich andere Kühe nicht befinden.

b) Die Kühe sind vor der Einstellung durch den beamteten Tierarzt auf ihren Gesundheitszustand zu untersuchen, und der Tuberkulinprobe zu unterwerfen. Sie dürfen erst dann eingestellt werden, wenn dies durch ein Zeugnis des genannten Tierarztes für zulässig erklärt ist. Die Tuberkulinprobe ist jedes halbe Jahr zu wiederholen und nach den vom deutschen Landwirtschaftsrat gegebenen Vorschriften auszuführen. Außerdem sind die Kühe durch den beamteten Tierarzt fortdauernd zu überwachen und mindestens allvierteljährlich zu untersuchen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist in ein Revisionsbuch einzutragen, welches den Polizei- und Gesundheitsbeamten jederzeit zur Einsicht vorgelegt werden muß. Die bei der Revision durch den beamteten Tierarzt gesund befundenen Kühe sind durch Ohrmarke entsprechend zu kennzeichnen. Dieses Zeichen ist bei später etwa festgestellter Erkrankung sofort zu beseitigen.

c) Jede Erkrankung einer Kuh ist unverzüglich dem beamteten Tierarzt anzuzeigen. Erkrankte Tiere sind sofort aus dem Stall bis zur tierärztlichen Entscheidung zu entfernen, und ihre Milch darf bis dahin als Kur- bezw. Kindermilch etc. nicht verwendet werden. Der Stand des erkrankten Tieres ist nach dessen Entfernung alsbald zu reinigen und zu desinfizieren.

d) Kühe, welche hochträchtig sind, müssen vor dem Kalben aus dem Stalle entfernt werden und dürfen erst 14 Tage nach dem Kalben wieder eingestellt werden.

e) Die Kühe müssen tadellos rein gehalten, täglich geputzt und wenn nötig auch gewaschen werden.

Schimmliches oder übelriechendes Stroh, sowie gebrauchtes Bettstroh und andere gebrauchte Abfallstoffe dürfen als Streumaterial nicht verwendet werden.

f) Wenn die Kühe im Freien getränkt werden, so ist dafür zu sorgen, daß sie vor dem anderen Vieh und getrennt von diesem zum Tränken gehen.

g) Zur Fütterung der Kühe ist im allgemeinen nur gutes Dörrfutter (Heu und Grummet), nicht gekeimtes Getreide (Körner, Schrot, Mehl, Kleie), sowie frisches Wasser zulässig. Andere Futtermittel dürfen nur mit Erlaubnis des mit der Aufsicht betrauten Tierarztes Verwendung finden.

h) Die durch die Mitwirkung und Kontrolle des beamteten Tierarztes entstehenden Kosten hat der Unternehmer zu tragen.

i) Bei dem Melken ist mit peinlichster Reinlichkeit zu verfahren. Vor dem Melken sind die Zitzen zu waschen. Der erste Ausstrich aus jeder Zitze darf nicht in den Melkkübel gemolken werden. Die Weiterbehandlung der Milch muß in Räumen erfolgen, in die andere Milch nicht gebracht werden darf. Sie muß unmittelbar nach dem Melken von Schmutzteilen durch Seiher (als welche nur feine leicht und sicher zu reinigende Siebe verwendet werden dürfen) oder durch Zentrifugen gereinigt und, falls sie nicht unmittelbar warm verwendet wird, durch einen Kühlapparat auf +10° C. abgekühlt werden.

k) Die Milch darf nur in durchsichtigen Glasflaschen, die mit entsprechender Aufschrift und einem gegen unberechtigtes Öffnen sichernden Verschlusse versehen sind, in Verkehr gebracht werden. Die Flaschen müssen direkt beim Produzenten gefüllt werden. Eine nachträgliche Umfüllung ist nicht gestattet.

l) Die Flaschen sind auf das sorgfältigste zu reinigen und mit einwandfreiem heißem Wasser nachzuspülen. Beim Reinigen dürfen nur Bürsten, die nach jedem Gebrauch gut auszubrühen sind, benutzt werden. Nach dem Reinigen ist das Wasser aus den Flaschen gehörig zu entfernen.

m) Die Beförderung der Milch hat möglichst rasch zu erfolgen. Die am Vormittag gewonnene Milch muß spätestens im Laufe desselben Tages, die am Nachmittag gewonnene Milch spätestens während des nächsten Vormittags in die Hände der Käufer gelangen. Ältere Milch darf nicht als Kindermilch verkauft werden. Die Temperatur der Milch darf während der Aufbewahrung und Beförderung niemals über 14° C. steigen.

§ 19. Gefrorene, abgekochte, sterilisierte oder pasteurisierte Voll-, Mager- oder Kindermilch ist als solche durch Aufschrift auf den Gefäßen zu bezeichnen. Sterilisierte oder pasteurisierte Milch darf nur in den Verkehr gebracht werden, wenn die zu ihrer Herstellung benutzten Apparate, sowie das Verfahren von der nach § 1 zuständigen Behörde genehmigt sind.

§ 20. Milchpräparate dürfen nur aus Milch hergestellt sein, welche den Anforderungen dieser Verordnung entspricht, und dürfen nur unter unzweideutiger Bezeichnung in Verkehr gebracht werden.

§ 21. Die Anstalten zur Gewinnung von Kindermilch (§ 18), sterilisierter und pasteurisierter Milch (§ 19), von medizinisch-diätetischen Milchpräparaten (§ 20) unterstehen der fortdauernden Beaufsichtigung der mit der Überwachung des Nahrungsmittelgesetzes betrauten Behörden, welche sich hierbei auch namentlich der Mitwirkung ärztlicher Sachverständiger zu bedienen haben.

§ 22. Die mit der polizeilichen Beaufsichtigung des Verkehrs und der Kontrollierung des Befolgs der vorstehenden Bestimmungen beauftragten Polizeibeamten haben außer den ihnen gemäß §§ 2 und 3 des Reichsgesetzes, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc., vom 14. Mai 1879 zustehenden Befugnissen auch das Recht,

1. nach erfolgter Ablieferung der Milch an den Käufer von den in dessen Besitz befindlichen Mengen Proben unter Beobachtung des § 2 Abs. 2 des genannten Gesetzes zu erheben.
2. dem Melkgeschäfte beizuwohnen und Stall- oder Übergangsproben zu erheben.

§ 23. Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften dieser Verordnung, insoweit nicht reichsgesetzliche Strafbestimmungen zur Anwendung kommen, werden gemäß Art. 78 des Gesetzes vom 12 Juni 1874, die innere Verwaltung und die Vertretung der Kreise und der Provinzen betr., mit Geldstrafen bis zu 30 M. bestraft.

§ 24. Bestehende Verordnung tritt 3 Monate nach ihrer Verkündigung in Kraft.

Von demselben Zeitpunkte an ist die Milchverkaufsordnung vom . . . . aufgehoben.

Auf Grund dieses Erlasses sind für die Kreise Darmstadt, Bensheim, Groß-Gerau und Worms Milchverkaufsordnungen erlassen worden. *K. v. Buchka.*

Hessen. Kreis Darmstadt. Milchverkaufsordnung. Vom 15. April 1904. (Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1905, **29**, 492.) — Diese Milchverkaufsordnung stimmt wörtlich überein mit dem von dem Großherzoglichen Ministerium des Innern vorgeschlagenen Entwurf einer Milchverkaufsordnung[1]). Abweichend hiervon ist ein Zusatz zu den Bestimmungen des § 22, wonach die Polizeibeamten das Recht haben, „die in § 3 des Reichsgesetzes,

[1]) Siehe vorstehend.

betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc., vom 14. Mai 1879 vorgesehenen Revisionen der Milchgewinnungs-, -aufbewahrungs- und -verkaufsstellen bei Milchproduzenten und -Händlern auch dann vorzunehmen, wenn die Inhaber nicht den daselbst aufgeführten Beschränkungen unterliegen." *K. v. Buchka.*

Butter, Speisefette und Öle.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Urteil des Landgerichts II zu B und des Reichsgerichts II. Strafsenat vom 16. Dezember 1904, D 6146/04, IX, 3712, betr. Krebsbutter. (Nach einer Abschrift der Urteile.) — In der Strafsache gegen den Krebskonservenfabrikanten K. hat das Landgericht für Recht erkannt: Der Angeklagte ist des Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz schuldig und wird dafür mit 150 Mark Geldstrafe, im Nichtbeitreibungsfalle mit 1 Tag Gefängnis für je 10 Mark unter Kostenlast bestraft.

Gründe: Der Angeklagte ist Krebskonservenfabrikant. Er bringt außer anderen Konserven auch eine Konserve in kleinen Blechbüchsen in den Handel, die er in seinen Anpreisungen und auf den Konservenbüchsen selbst „Krebsbutter aus feinsten Edelkrebsen" nannte. Unter den Konservenbüchsen war ein kleiner runder Zettel angeklebt, auf dem in sehr kleiner Schrift als Bestandteile dieser von ihm so genannten „Krebsbutter" wörtlich folgendes angegeben war: „Hergestellt aus besten Edelkrebsen, Tafelbutter und Zutaten, — leicht gefärbt mit gänzlich giftfreier unschädlicher Farbe." Dieses Produkt stellte der Angeklagte selbst her und verkaufte es zum Preise von 60 Pfg. für die Dose an Wiederverkäufer. Krebsbutter ist, und darüber herrscht im Publikum nicht der mindeste Zweifel, wie schon der Name besagt, eine Mischung, die, abgesehen von den erforderlichen Gewürzen, lediglich aus Krebsbestandteilen und Butter besteht. Butter ist ein Milchfett, das mindestens 80% reines Butterfett und nicht mehr als 16% Wasser und 3% Kochsalz enthält. Dieses Milchfett wird mit den zuvor ausgenommenen und sodann gemahlenen und pulverisierten Krebsen in der Weise zusammengefügt, daß beides zusammen gekocht und dann eine bestimmte Zeit in ein Wasserbad gelegt wird. Dadurch lösen sich die schwereren festen Bestandteile der Krebsschalen los und sinken unter, das Butterfett aber, das die Farbe, das Aroma und den Geschmack aus den Krebsbestandteilen in sich aufgenommen hat, steigt, weil es spezifisch leichter ist, als Wasser, nach oben und kann dann nach geraumer Zeit abgefüllt werden. Dieses ist Krebsbutter. Sie wird, je nachdem, ob sie zum alsbaldigen Gebrauche oder zur Aufbewahrung bestimmt ist, in diesem Zustande belassen oder aber in luftdichten Blechdosen verlötet. Auf diese Weise wird Krebsbutter im reellen Verkehr denn auch stets hergestellt und zwar in den Küchen der reellen Hotels und Restaurants — wie das Zeugnis und Gutachten des Küchenchefs der Firma H. in B ergibt — wie auch bei reellen Delikatessenhändlern, soweit sie die Krebsbutter nicht in Konserven beziehen, sondern für ihre Kunden in ihrer eigenen Küche selbst herzustellen pflegen — wie das Zeugnis und Gutachten des Delikatessewarenhändlers S. ergibt — wie insbesondere auch von den reellen Fabrikanten, die sie im Großbetriebe herstellen und zur längeren Aufbewahrung in Konservenbüchsen luftdicht zu verpacken pflegen — wie das Gutachten des Krebskonservenfabrikanten M. und der Chemiker B. und J. ergibt. — Die rote Farbe der Krebsbutter rührt lediglich von den in den Krebsschalen enthaltenen Farbstoffen her; je mehr Krebsschalen also verwendet werden, desto intensiver ist die Färbung, sodaß also umgekehrt aus der guten Farbe auf die Menge der verwendeten Krebsmasse geschlossen wird. Daraus ergibt sich auch, in welchem Verhältnis die Menge der Krebsmasse zur Menge der zusammengemischten Butter stehen muß. Krebsbutter ist weniger ein Nahrungsmittel, als vielmehr ein Genußmittel, das vorwiegend zur Herstellung feiner Saucen, Cremes, Salat und dergl. verwendet wird. Demjenigen Teile des Publikums, der derartige feine Genußmittel überhaupt kauft und verwendet, kommt es auf den Preis nicht an, dieser Teil des Publikums legt vielmehr ausschließlich und entscheidend Wert darauf, daß er das Genußmittel rein und unverfälscht erhält, daß letzteres also nur diejenigen Bestandteile enthält, die ihm nach der allgemeinen Verkehrsanschauung, insbesondere auch nach dem Sprachgebrauche, zukommen. Das Krebsbutter kaufende Publikum erwartet also, daß die Krebsbutter auch wirklich nur aus Krebsen und Butter besteht; wüßte es, daß eine bestimmte ihm zum Verkaufe angebotene Konservenbüchse trotz der Aufschrift „Krebsbutter" aus anderen Bestandteilen besteht, wie Krebsen und Butter, so würde es diese Büchse nicht kaufen, sondern eine andere Konservenbüchse verlangen, die von einem solchen Fabrikanten hergestellt ist, der nur Krebse und Butter zur Erzeugung von Krebsbutter verwendet. Alles das weiß der Angeklagte. Er kennt auch den Preis, zu dem von reellen Fabrikanten die Krebsbutterkonserven hergestellt werden. Wenn er also Krebsbutter ebenso herstellen würde, wie seine reellen Konkurrenten, so würde er auch nicht mehr verdienen wie diese. Das genügt ihm aber nicht. Er will mehr verdienen, muß also die Konserven billiger herstellen. Das kann er aber, da seine Produktionskosten dieselben sind, nur auf zweierlei Weise erreichen, nämlich einmal dadurch, daß er weniger Krebse nimmt, wie erforderlich, und die dadurch verursachte schwächere Färbung des Produktes durch Zusatz eines fremden Farbstoffes so verstärkt, bis die normale Farbe vorhanden ist, und an-

dererseits dadurch, daß er statt der teueren Butter ein billigeres Fett nimmt oder aber die Butter mit anderen billigeren Fetten mischt. Der Angeklagte hat beide Mittel gleichzeitig angewendet. Er stellt nämlich zugestandenermaßen „Krebsbutter" in folgender Weise her: Er pulverisiert Krebsschalen und kocht diese mit einem Gemisch von Butter und etwa 30% Rindertalg — er nennt es „feinstes Nierenfett" — zusammen. Da er weniger Krebsmaterial nimmt, wie zur Erzielung der Farbe notwendig ist, so färbt er das Produkt mit der viel billigeren Anilinfarbe, die nicht aus Krebsschalen, sondern aus Teer gewonnen wird, dadurch spart er Krebse, aber auf Kosten der Qualität, denn dem Teer haftet weder das Aroma noch der Geschmack noch die sonstigen geschätzten Eigenschaften der Krebssubstanzen an. Durch die große Menge Rindertalg, die er verwendet, spart er die entsprechend große Menge der viel teuereren Butter, und das ist fast der dritte Teil der Gesamtmischung. Dieses Produkt hat er auch im Jahre 1904 hergestellt und in verlöteten Blechdosen zu je 60 Pfg. zugestandenermaßen außer an andere Händler auch an den Kaufmann K. in D. zwecks Weiterverkaufs verkauft; dieser hat es an die Kaufleute P., H. und G. in D. verkauft, die es wiederum dem Publikum mit entsprechendem Aufschlag weiter verkauft haben. Zu dem Zwecke hatte der Angeklagte das Produkt ja auch hergestellt. Dadurch hat der Angeklagte sich einer Verfälschung von Krebsbutter schuldig gemacht. Denn eine Verfälschung ist jede auf Täuschung berechnete Veränderung der normalen Beschaffenheit eines Nahrungs- oder Genußmittels, durch die dem betreffenden Genußmittel der Schein einer besseren, als seiner wirklichen Beschaffenheit verliehen, oder dessen normale Beschaffenheit verschlechtert wird. Beides ist hier der Fall. Denn Krebsbutter besteht, wie oben dargelegt, aus Krebsen und Butter; der Angeklagte hat aber einmal Farbstoff hinzugesetzt, um einen höheren Gehalt von Krebssubstanzen vorzutäuschen, und sodann über 30% Rindertalg, um einen höheren Bestand an Butter vorzutäuschen, als wie wirklich vorhanden war. Dadurch ist seinem Produkte der Schein einer besseren Beschaffenheit verliehen, als der Wirklichkeit entspricht; dadurch ist aber auch gleichzeitig die eingangs geschilderte normale Beschaffenheit der Krebsbutter verschlechtert, denn einmal kann der fremde Farbstoff (Anilin) nicht das dem Farbstoffe der Krebsschalen innewohnende Aroma und dessen spezifischen Wohlgeschmack ersetzen und sodann ist Rindertalg minderwertiger wie Butter. Der Angeklagte hat das getan, um das Publikum zum Ankauf seines Fabrikates geneigt zu machen. Zu dem Zwecke mußte er das Publikum, wie er es getan hat, über die wahre Beschaffenheit seines Produktes täuschen, da er wußte, daß letzteres sonst keine Abnahme finden würde. Der Angeklagte hat nun zwar Gutachten zur Stelle geschafft, die sein Verfahren nicht nur billigen, sondern es sogar noch loben und dem reellen Fabrikationsverfahren vorziehen wollen. Es sind das — da der Chemiker A. nur die Unschädlichkeit der Anilinfarbe bekunden sollte, was ja hier nicht weiter in Frage steht — der Fabrikant M. und der Chemiker B. Allein des ersteren Gutachten muß ohne weiteres schon deshalb ausscheiden, weil er nachträglich selbst zugegeben hat, daß gegen ihn genau das gleiche Strafverfahren wegen Verfälschung von Krebsbutter schwebt, wie gegen den Angeklagten, daß er also Richter in eigener Sache sein würde. Sodann aber ist es auch aus demselben Grunde unbrauchbar, wie das des B. Beide gehen nämlich von der Frage aus, was zur Verwendung bei Krebsbutter praktischer, weil haltbarer sei, reine Butter oder Rindertalg oder Margarine und kommen zu dem Ergebnis, daß Rindertalg oder Margarine aus mancherlei Gründen empfehlenswerter, das hierdurch erzielte Erzeugnis also besser sei, wie wirkliche unverfälschte Krebsbutter. Dieses Ergebnis, das schon für einen Laien unbegreiflich ist, wird von dem anderen Sachverständigen aber mit überzeugenden Gründen erfolgreich bekämpft. Danach ist reine Butter gerade so haltbar, wie anderes Fett, wenn sie ordnungsmäßig vor allem mit pein lichster Sauberkeit behandelt wird, weiterhin ist sie, und deshalb auch das mit ihr hergestellte Gemisch mit Krebssubstanzen, auch wertvoller, wie Rindertalg oder Margarine und das mit diesen Substanzen erzeugte Produkt. Sonach ist zunächst die Schlußfolgerung der beiden Sachverständigen falsch. Sodann aber ist auch die Voraussetzung, von der sie ausgehen, unrichtig. Denn hier handelt es sich nicht darum, was praktischer ist für die Zubereitung einer Mischung von Krebsen und Fetten, sondern hier handelt es sich lediglich darum, was Krebsbutter ist. Solange man im ehrlichen Handelsverkehr unter „Butter" noch wirkliche Butter, d. h. ein Milchfett versteht, so lange versteht man unter „Krebsbutter" auch eine Mischung von Krebssubstanzen und einer Butter, d. h. einem aus der Milch gewonnenen Fette. Mag der Angeklagte und M., wenn es ihm praktischer erscheint, ein Gemisch von Krebssubstanzen und Rindertalg oder Margarine herstellen: dann mögen sie es aber auch: „Krebsmargarine" oder „Krebsrindertalg" nennen. Dann bleibt abzuwarten, ob sie mit ihrem Gemisch, wenn sie es mit seinem richtigen Namen benennen, mit der von reellen Fabrikanten hergestellten Krebsbutter konkurrieren können. Damit erledigen sich die Ausführungen dieser beiden Sachverständigen von selbst. Das würde in noch viel höherem Maße zutreffen, wenn es wahr ist, was der Angeklagte behauptet, daß es eine Handelskammer gibt, die sogar soweit in ihrem Gutachten gegangen sei, daß sie behauptet, Krebsbutter brauche weder aus Krebsen noch aus Butter hergestellt zu sein, um doch als Krebsbutter verkauft werden zu dürfen. Mithin liegt eine Verfälschung von Krebsbutter, und zwar zwecks Täuschung des Publikums im

Handel und Verkehr vor. Davon wird auch durch das möglichst versteckt unter die Konservendosen geklebte Zettelchen des eingangs wiedergegebenen Inhalts nichts geändert. Denn das ist lediglich dazu bestimmt, um dem Angeklagten für den Fall seiner strafbaren Verfolgungen Ausrede zu sichern. Der Zettel ist so unscheinbar. der Druck so klein, der Ort, au dem er angebracht ist, so versteckt, daß mit größter Wahrscheinlichkeit vom Angeklagten angenommen werden durfte, daß kein einziger seiner Abnehmer oder deren Käufer den Zettel überhaupt nur sehen, geschweige lesen werde. Abgesehen hiervon aber klärt dieser Zettel auch gar nicht den durch Benennung der Konserve als „Krebsbutter" in seinem Abnehmer und dem größeren Publikum nach dem Willen des Angeklagten hervorgerufenen Irrtum auf. Denn unter dem Ausdruck: „Zutaten" kann man doch nur Gewürze oder ähnliche verbessernde Zutaten verstehen, nicht aber eine Verschlechterung der Butter durch Zusatz von über 30% Rindertalg zur Butter, wobei gleich bemerkt werden mag, daß auch der Sachverständige M. nur von einem Zusatze von 10—15% Rindertalg oder Margarine zur Butter, also nur der Hälfte des von dem Angeklagten beliebten Zusatzes, als bei ihm üblich, spricht. Unter dem Ausdrucke des Zettels: „Leicht gefärbt mit .... unschädlicher Farbe" kann man ebenfalls nur verstehen, daß hierdurch das äußere Aussehen der Krebsbutter verschönt worden ist, nicht aber, daß entsprechend weniger Krebssubstanz wie zur Erzielung der vorhandenen Farbe notwendig gewesen wäre, zur Verwendung gekommen, und der Mangel der hierdurch verursachten schwächeren Färbung dadurch weggetäuscht worden ist, daß die fehlende Farbe, nicht aber die fehlenden sonstigen wertvollen Eigenschaften der zu wenig zugesetzten Krebssubstanz durch den fremden Farbstoff ersetzt ist. Bezüglich des Färbungszusatzes läßt übrigens der Sachverständige M. den Angeklagten insoweit ganz im Stich, als M. erklärt, er selbst mache keinen Zusatz mit fremden Farbstoffen. Daß die Anbringung dieses Zettels nur den vorstehend wiedergegebenen Zweck, und nicht den der Aufklärung des Publikums über die wirkliche Beschaffenheit der Krebsbutter verfolgte, geht auch ganz klar daraus hervor, daß der Angeklagte es für nötig befunden hat, nach der Einleitung des Strafverfahrens gegen ihn, die Angaben über den Inhalt der Blechdosen wesentlich zu ändern und sie auch an einer ganz anderen Stelle anzubringen, nämlich auf das Etikett selbst zu setzen. Die beiden Etikette sind in der Hauptverhandlung zum Zwecke der Beweisaufnahme vorgelegt und verlesen worden. Alles das beweist aber auch den bösen Glauben des Angeklagten. Er ist nicht etwa irgend welchen üblichen technischen Gebräuchen gefolgt, sondern er wußte, daß sein Verfahren im reellen Geschäftsbetriebe nicht üblich war, trotzdem hat er es angewendet, um auf diese unreelle Art mehr Geld zu verdienen und seine Konkurrenz aus dem Felde zu schlagen. Dieses von ihm selbst zum Zweck der Täuschung im Handel gefälschte Genußmittel hat der Angeklagte weiterhin, trotzdem er wußte, daß es verfälscht war, und unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft. Denn daß er die Verfälschung seinen Abnehmern mitgeteilt habe, behauptet er selbst nicht. Der Zettel, den er auf den Konservenbüchsen angebracht hatte, war aber — wie oben dargelegt — nicht geeignet, seine Abnehmer oder das Publikum über die Fälschung aufzuklären. Der Angeklagte hat sich dadurch des Vergehens gegen No. 1 und No. 2 des § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln etc. vom 14. Mai 1879 schuldig gemacht. Es liegt nur ein und dieselbe, gegen beide Strafgesetze verstoßende Straftat vor. Denn der Wille des Angeklagten war von vornherein darauf gerichtet, Krebsbutter zu verfälschen und die verfälschte Krebsbutter zu verkaufen. Lediglich um den Verkauf zu ermöglichen, beging er die Verfälschung. Beides war also Ausfluß eines und desselben, auf Verkauf der von ihm selbst verfälschten Krebsbutter gerichteten, verbrecherischen Willens. Es kommt also § 73, nicht 74 St.-G.-B. zur Anwendung. Bei Ausmessung der Strafe war einerseits zu erwägen, daß das Publikum sowohl, wie auch die reellen Geschäftsleute gegen ein derartiges unlauteres, gegen Treu und Glauben im Geschäftsverkehr gröblich verstoßendes Geschäftsgebahren energisch geschützt werden muß, andererseits, daß der Angeklagte wegen gleicher oder ähnlicher Vergehen noch nicht vorbestraft ist. Demgemäß ist die erkannte Geldstrafe, wenn auch als milde, so doch als ausreichende Sühne für die Verfehlung des Angeklagten erachtet worden. Die §§ 28, 29 St.-G.-B. sind beachtet. Die Kostenentscheidung stützt sich auf § 497 Strafprozeß-Ordnung.

Das Reichsgericht hat auf die Revision des Angeklagten nach mündlicher Verhandlung für Recht erkannt: Die Revision gegen das Urteil der 4. Strafkammer des Königl. Preußischen Landgerichts II zu B. vom 10. Oktober 1904 wird verworfen, dem Angeklagten werden die Kosten des Rechtsmittels auferlegt.

Gründe: Nicht auf das Gutachten des Sachverständigen B. und der Handelskammer zu F. kommt es an, sondern auf das, was das erkennende Gericht für feststehend angenommen hat. Danach ist Krebsbutter ein Genußmittel, das nach der allgemeinen Verkehrsanschauung rein und unverfälscht lediglich aus Krebsen und Butter hergestellt sein muß und im reellen Verkehr in der Tat so hergestellt wird. Daß im Großbetrieb eine derartige Herstellung unmöglich sei, ist eine Behauptung der Revision, die sich in einen unzulässigen Widerspruch mit dem Urteil setzt. Der Angeklagte hat statt reiner Butter ein minderwertiges Gemisch von Butter und Rindertalg verwendet, hat ein geringeres Krebsmaterial genommen, als

zur Erzeugung der Farbe notwendig war, und hat auf Kosten des Aromas und des Geschmacks ein billigeres Färbungsmittel, einen Anilinfarbstoff, zugesetzt. Mit Recht hat der Vorderrichter hierin eine Verfälschung erblickt, sowohl in der Richtung, daß hierdurch der vom Angeklagten hergestellten und in den Verkehr gebrachten „Krebsbutter" der Schein einer besseren Beschaffenheit, als die ihr wirklich eigen war, verliehen wurde, als auch in der, daß die normale Beschaffenheit des Genußmittels verschlechtert wurde. Alles was die Revision hiergegen vorbringt, stellt sich als Angriff auf die Beweiswürdigung dar, der in der Revisionsinstanz unbeachtet bleiben muß (§ 376 der Strafprozeß-Ordnung). Ausdrücklich ist festgestellt, daß der Angeklagte nicht in gutem Glauben gehandelt hat, daß er sich bewußt gewesen ist, eine Verfälschung vorzunehmen, daß er sie zwecks Täuschung des Publikums im Handel und Verkehr vorgenommen und daß er seine verfälschte Ware unter Verschweigung der Verfälschung verkauft hat. Die untergeklebten Zettel hatten nicht den Zweck, das kaufende Publikum in dieser Beziehung aufzuklären, waren zu solcher Aufklärung nicht geeignet und haben auch eine Aufklärung nicht herbeigeführt Auf Grund dieser Feststellungen, die den Anforderungen des § 266 der Strafprozeßordnung entsprechen, rechtfertigt sich die Verurteilung des Angeklagten gemäß § 10 No. 1 und 2 des Gesetzes vom 14. Mai 1879. Daß eine Verurteilung wegen Betruges nicht erfolgt ist, gereicht dem Angeklagten nicht zur Beschwerde. Die Revision war hiernach zu verwerfen.

Preußen. Rechtsprechung. Urteil der V. Strafkammer des Landgerichts I in B. vom 19. Oktober 1904 (I D. O. 106—04) und des II. Strafsenat des Kammergerichts in Berlin vom 17. Januar 1905 (2. S. 216—04) betr. Krebsbutter. (Nach einer Abschrift der Urteile.) — In der Strafsache gegen 1. den Kaufmann C. in B. 2. die Köchin F. in S. wegen Nahrungsmittelverfälschung hat auf die von den Angeklagten gegen das Urteil des Königlichen Schöffengerichts I in B. vom 10. September 1904 eingelegte Berufung die V. Strafkammer des Königlichen Landgerichts I in B. in der Sitzung vom 19. Oktober 1904 für Recht erkannt: Die Berufung der Angeklagten wird auf ihre Kosten verworfen.

Gründe: Der Angeklagte C. ist durch das vorbezeichnete Urteil des Schöffengerichts wegen Nahrungsmittelvergehens zu 50 M. Geldstrafe im Nichtbeitreibungsfall fünf Tagen Gefängnis verurteilt worden, während gegen die Mitangeklagte F. wegen Beihilfe zum Nahrungsmittelvergehen auf eine Geldstrafe von 20 M. eventuell 4 Tagen Gefängnis erkannt ist. Das Schöffengericht hat festgestellt, daß die Angeklagten zu B. im Jahre 1904 durch eine fortgesetzte Handlung a) C. zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr ein Nahrungs- und Genußmittel nachgemacht und verfälscht und dasselbe unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft und unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgehalten hat. — b) die F. dem C. zur Begehung des zu a erwähnten Vergehens wissentlich durch die Tat Hilfe geleistet hat. Beide Angeklagte haben hiergegen frist- und formrecht Berufung eingelegt. Die Hauptverhandlung vor dem Berufungsgericht ergab folgenden Sachverhalt: Der Angeklagte C. ist seit dem Herbst 1902 allein haftender Gesellschafter der Firma M. & Co. hier, die u. a. Krebsbutter fabriziert und von ihrem Lager aus auf Bestellung an ihre Kunden im Engros-Betriebe abgibt. Die Kunden sind Zwischenhändler, Gastwirte, Restaurateure und ähnliche Gewerbetreibende. Die Herstellung der Krebsbutter wurde bis in das Jahr 1904 von der Angeklagten F. besorgt, die schon seit 1900 in dem Geschäft tätig ist und dem Angeklagten C., als dieser dasselbe übernahm, das bisher von ihr verwendete Rezept mitgeteilt hat. Danach wurden zur Herstellung 60 Pfund Naturbutter, 40 Pfund Nierenfett und 40 Schock Krebse verwendet. Zu dieser Masse wurde soviel künstlicher Farbstoff hinzugesetzt, als nötig war, um dem Produkt eine genügend rote Farbe zu geben. Der Angeklagte C. ist damit einverstanden gewesen, daß das Fabrikat weiter in dieser Weise hergestellt wurde, und hat insbesondere die erforderlichen Quantitäten Farbstoff, den er unter Verschluss hatte, an die F. herausgegeben. Die Krebsbutter gelangte in kleinen Blechdosen zum Versand, auf denen sich ein Hinweis bezüglich der Art der Zusammensetzung nicht befindet. Die Krebsbutter wird vorzugsweise zur Herstellung von Suppen, Saucen, Frikassees und dergl. verwendet. Diesen Sachverhalt ergeben die eigenen Angaben der Angeklagten. Dieselben bestreiten, wie in erster Instanz, daß die vorgenommene Herstellung der Krebsbutter den Tatbestand einer Verfälschung im Sinne des Gesetzes vom 14. Mai 1879 enthalte. Der Zusatz von Fett sei zur Konsistenz des Fabrikats erforderlich und der künstliche Farbstoff werde lediglich aus ästhetischen Gründen zugefügt. Es werde auch nach den Anschauungen des konsumierenden Publikums unter Krebsbutter keineswegs ein nur aus Krebsstoff und Naturbutter bestehendes Produkt verstanden. Demgegenüber steht nach den Gutachten der vernommenen Sachverständigen fest, daß jedenfalls ursprünglich, als Krebsbutter noch nicht fabrikmäßig, sondern nur im Haushalt zum eigenen Konsum hergestellt wurde, darunter nur dasjenige verstanden worden ist, was durch den Namen bezeichnet wird, nämlich ein in bestimmter Weise herzustellendes Gemisch aus Krebsbestandteilen und Naturbutter. Dementsprechend wird auch allgemein in Kochbüchern das Rezept für die Zubereitung von Krebsbutter angegeben. Was nun die hier in Frage kommende fabrikmäßig hergestellte und zum Vertrieb in Konservenbüchsen bestimmte

Krebsbutter anbetrifft, so vertritt der Sachverständige Dr. J. den Standpunkt, daß auch dieses Fabrikat genau ebenso herzustellen sei, und daß bei sorgfältiger Auswahl der zu verwendenden Butter die Gefahr eines Verderbens der Ware ausgeschlossen sei. Daß in der Tat der Zusatz von Fett zur besseren Konservierung nicht unbedingt nötig und auch nicht allgemein üblich ist, ergibt das Gutachten des Sachverständigen M., der seinerseits seit Jahren Krebsbutter, die lediglich aus Krebsstoff und Naturbutter besteht, genau in derselben Weise wie der Angeklagte C. in den Handel bringt und — von vereinzelten Reklamationen abgesehen — aus den Kreisen seiner Abnehmer keine Klagen hinsichtlich der Konsistenz und Frische der Ware vernommen hat. Demgegenüber haben die anderen vernommenen Sachverständigen ihr Gutachten dahin abgegeben, daß, wenn die Krebsbutter sich in den geschlossenen Dosen längere Zeit in fester Form und gehöriger Frische halten solle, ein gewisser Zusatz von Fett nötig sei, daß ein solcher Zusatz im allgemeinen auch üblich sei und von den Abnehmern erwartet werde. Darin aber sind diese Sachverständigen — mit Ausnahme des Fabrikanten K., der, wie sich nach seiner Vernehmung herausstellte, früher Inhaber der Firma M. & Co. gewesen ist und von welchem das von dem Angeklagten benutzte Rezept gerade herrührt, der also in dieser Sache nicht als geeigneter Sachverständiger in Betracht kommen kann — einig, daß der von den Angeklagten verwendete Prozentsatz an Fett zu hoch gegriffen ist. Es kann als allenfalls erforderlich und auch üblich, vielmehr nur etwa ein Zusatz von 15 % Fett angesehen werden. Was nun aber weiter den Zusatz von Farbstoff anbetrifft, so steht auf Grund der von den Sachverständigen abgegebenen Gutachten fest, daß ein solcher Zusatz durchaus ungebräuchlich und daß er vollständig unnötig ist, wenn ein genügendes Quantum an Krebsstoff verwendet wird. Das konsumierende Publikum erwartet, daß Krebsbutter eine schöne rote Farbe habe. Die Farbe erhält die Krebsbutter auf natürlichem Wege, wenn die Butter, eventuell unter Hinzufügung von etwas Fett, mit einem entsprechend großen Quantum Krebsbestandteilen vermengt wird. Es sind dazu bei dem von den Angeklagten genommenen Quantum an Butter und Fett mindestens 100 Schock Krebse erforderlich. Der Sachverständige M. geht noch darüber weit hinaus, indem er auf 40 Pfund Butter — ohne Fettzusatz — 100 Schock Krebse nimmt. Jedenfalls ergibt sich hieraus, daß bei der Herstellungsweise der Angeklagten, die auf 100 Pfund Butter und Fett nur 40 Schock Krebse verwendet haben, eine natürliche Rotfärbung unmöglich ist und deshalb, um dem Fabrikat das übliche und erwartete äußere Aussehen zu geben, künstlicher Farbstoff verwendet werden muß. Es kann hiernach kein Zweifel sein, daß vorliegendenfalls die Verfälschung eines Nahrungsmittels gegeben ist. Die Verfälschung ist einmal darin zu finden, daß der Krebsbutter erheblich mehr Fett zugesetzt worden ist, als nötig und üblich ist und vom konsumierenden Publikum erwartet werden kann. Das verwendete Fett ist wesentlich billiger als reine Naturbutter und gegen diese minderwertig. Insoweit als zuviel Fett zugesetzt ist, wird mithin der minderwertigen Ware der Anschein besserer Beschaffenheit gegeben. Die Verfälschung liegt weiter in der Verwendung künstlicher Farbe. Durch diesen Zusatz wird der Anschein erweckt, als ob in hinreichendem Maß Krebsbestandteile zur Verwendung gelangt seien. Es wird somit das konsumierende Publikum, welches nach der Verkehrssitte erwarten darf, in der roten Farbe der Krebsbutter ein natürliches Ergebnis des Krebsstoffes zu sehen, und für welches daher die Farbe zugleich ein deutliches Merkmal hinsichtlich genügender Verwendung von Krebsstoff darstellt, über den wahren Gehalt an Krebsbestandteilen und damit über die Beschaffenheit der Ware getäuscht, wenn — wie vorliegend geschehen — die Rotfärbung auf einen künstlichen Farbstoff zurückzuführen ist. Der künstliche Farbstoff ist aber ferner auch geeignet, eine etwa eingetretene Zersetzung des Produktes zu verdecken. Denn während in solchem Falle die natürliche rote Farbe sich verändern und die Krebsbutter eine graue, unansehnliche Farbe bekommen würde, erfährt die künstliche rote Farbe trotz des beginnenden Fäulnisprozesses keine Veränderung. Auch insofern ist der künstliche Farbzusatz geeignet, dem Fabrikat den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu geben, und es ist somit auch insoweit das Fabrikat durch diesen Zusatz verfälscht. Die Verfälschung ist vorgenommen zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr. Der Angeklagte C. wollte durch Verwendung eines übermäßig großen Quantums Fett an Stelle der teueren Butter und durch viel zu geringe Verwendung von Krebsbestandteilen das Produkt vorteilhafter herstellen, dem konsumierenden Publikum aber diese Minderwertigkeit verdecken und bei demselben den Anschein erwecken, als sei die Ware in der allgemein üblichen Weise hergestellt. Die Angeklagte F., welche die Fabrikation selbst besorgte, das Wertverhältnis von Butter und Fett und die Bedeutung des Farbstoffzusatzes genau zu beurteilen verstand, war sich der bei ihrem Prinzipal obwaltenden Täuschungsabsicht ebenso bewußt, wie auch des Umstandes, daß die vorgenommene Manipulation zur Täuschung des Publikums geeignet sei. Durch die von ihr geübte Tätigkeit hat sie somit vorsätzlich den Angeklagten C. bei der von diesem gewollten Tat unterstützt. Es war somit tatsächlich festzustellen, daß die Angeklagten zu B. im Jahre 1904, a) C. zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr ein Nahrungsmittel verfälscht, — b) die F. dem C. zur Begehung des zu a erwähnten Vergehens wissentlich durch die Tat Hilfe geleistet hat. Daß der Angeklagte C. zugleich auch die verfälschte Krebsbutter unter Verschweigung

der Verfälschung verkauft und unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgehalten habe, konnte nicht festgestellt werden. Da er keinen offenen Laden hat, die Ware vielmehr nur von seinem Lager aus an einen Kreis von festen Abnehmern liefert, so liegt ein Feilhalten im Sinne des Gesetzes nicht vor. Daß er ferner denjenigen, an die er unmittelbar verkauft hat, die Verfälschung verschwiegen hat, steht nicht fest. Sicher ist aber, daß das konsumierende Publikum, das die Ware von den Abnehmern des Angeklagten C. erhalten hat, getäuscht worden ist. Die Angeklagten waren daher nur aus Ziff. 1 § 10 Ges. vom 14. Mai 1879 in Verbindung mit § 49 Strafgesetzbuchs zu bestrafen. Die vom Vorderrichter ausgesprochenen Strafen geben ihrer Höhe nach zu Bedenken keinen Anlaß. Die Berufung war daher zu verwerfen, und zwar gemäß § 505 Straf-Prozeßordnung auf Kosten der Angeklagten.

Das Kammergericht hat für Recht erkannt: Die Revision des Angeklagten C. gegen das Urteil der V. Strafkammer des Königlichen Landgerichts I zu B. vom 19. Oktober 1904 wird auf Kosten des Angeklagten zurückgewiesen.

Gründe: Die Revision des Angeklagten C., die Verletzung materieller Rechtsnormen, nämlich des § 10 No. 1 des Gesetzes betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln vom 14. Mai 1879 rügt, scheitert an den tatsächlichen Feststellungen des Vorderrichters, auf welche die angeführte strafgesetzliche Bestimmung ohne erkennbaren Rechtsirrtum angewendet ist. Die Angriffe der Revision bewegen sich auf tatsächlichem Gebiete, auf welches sich gemäß § 376 der Straf-Prozeß-Ordnung die Prüfung des Revisionsrichters nicht zu erstrecken hat, und richten sich zugleich gegen die Beweiswürdigung des Vorderrichters, welche der Nachprüfung des Revisionsgerichtes entzogen ist, auch einen Rechtsirrtum nicht erkennen läßt. Die Revision war daher als unbegründet zurückzuweisen. Die Kosten des erfolglos eingelegten Rechtsmittels waren nach § 505 St.P.O. dem Angeklagten zur Last zu legen.

Niederlande. Verfügung, betr. Butterkontrolle. Vom 24. Oktober 1904. (Niederländischer Staatscourant No. 251 vom 26. Oktober 1904; Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1905, **29**, 243.)

Der Königlich Niederländische Minister für Wasserbau, Handel und Gewerbe hat durch Verfügung vom 24. Oktober 1904 angeordnet, daß zu den Fetten und Ölen, worauf sich die Verbotsbestimmungen in Punkt c der Allgemeinen Regeln[1]) für die Butterkontrollestationen beziehen, außer der bereits aufgeführten Margarine noch gehören: 1. Oleo Margarine; 2. Premier jus; 3. Stock (Amerikanisches Premier jus); 4. Neutral Lard; 5. Imitation Neutral Lard; 6. Kokosnußfett; 7. Palmkernfett. *K. v. Buchka.*

Wein.

Luxemburg. Erlaß des Generaldirektors der Finanzen, betr. Ausführungsbestimmung zum Schlußabsatz des Art. 3 des Gesetzes vom 6 März 1902, betr. das Regime der Weine und weinähnlicher Getränke vom 30. Juni 1905. (Mémorial 1905, No. 35.) — Art. 3 des Gesetzes vom 6. März 1902, betreffend die Weine und weinähnliche Getränke, verbietet die gewerbsmäßige Herstellung von Trester-, Rosinen- und Korinthenwein. Es ist jedoch gestattet, solche Weine herzustellen, wenn dieselben zur Destillation oder für den eigenen Hausbedarf bestimmt sind. Derartige Fabrikate dürfen, wenn sie zur Destillation bestimmt sind, nur in den Brennereien selbst hergestellt werden, welche dieselben zu Branntwein (Kognak) verarbeiten. Ferner darf die Herstellung von Trester- und Rosinenwein nur unter der Kontrolle der Steuer- und Accisenverwaltung erfolgen. Acht Tage vor Beginn der Arbeiten haben die Interessenten der Steuerdirektion eine diesbezügliche Anzeige mit nachfolgenden Angaben einzureichen: 1. Eine genaue Beschreibung über die Herstellungsweise der zur Destillation bestimmten Trester- und Rosinenweine; — 2. die Bezeichnung des Lagerraumes, wo die Trester und Rosinen sich vor der Einmaischung zur Weinfabrikation befinden; 3. eine annähernde Angabe der in einer bestimmten Frist herzustellenden Weinmenge; — 4. der Zeitpunkt des Beginns und die mutmaßliche Dauer der die Herstellung von Kunstwein betreffenden Arbeiten. — Der Beginn der Arbeiten wird von der Einführung der Rohstoffe in die Brennerei an gerechnet.

Genannte Anzeige wird von der Steuerdirektion den Accisenbeamten der betreffenden Aufsichtssektion mit näheren Anweisungen zur Verhinderung einer mißbräuchlichen Verwendung genannter Weine übermittelt. Die Accisenbeamten haben jährlich, zur geeigneten Zeit, eine oder zwei allgemeine Revisionen in sämtlichen, in oder außer Betrieb befindlichen Brennereien, vorzunehmen, durch diese Revisionen, welche sich auch auf die Dependenzien der Brennereien erstrecken können, soll festgestellt werden, ob vielleicht Brenner die Herstellung von Kunstwein vornehmen, ohne die Vorschriften gegenwärtigen Rundschreibens befolgt zu haben. Etwaige Zuwiderhandlungen sind unverzüglich der Oberbehörde anzuzeigen. Gegenwärtiges Rundschreiben ist anläßlich genannter Revisionen den Brennereibesitzern mitzuteilen. — Vergl. Z. 1905, **9**, 700.

[1]) Veröffentl. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, **28**, 1015.

Literatur.

Helfenberger Annalen 1904. Band 17. Im Auftrage der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich herausgegeben von **Karl Dieterich**. Berlin. Verlag von Julius Springer 1905. 248 S. 8°. — Trotz dem seinen Vorgängern gegenüber etwas geringeren Umfange enthält der vorliegende 17. Band der Helfenberger Annalen wieder reichhaltiges analytisches Material, auf dessen Einzelheiten hier nur verwiesen werden kann. Über einzelne, den Nahrungsmittelchemiker interessierende Kapitel, werden wir an anderer Stelle berichten. *C. Mai.*

Deutsches Nahrungsmittelbuch. Das vom Bunde deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler (E. V.) geplante und in zahlreichen Versammlungen vorberatene Nahrungsmittelbuch ist im Verlage von Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg erschienen. (Preis geheftet 6,40, gebunden 7,40 M.)

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Tätigkeit der landwirtschaftlich-chemischen Untersuchungs- und Samen-Kontrollstation der Ackerbau-, Obst- und Weinbauschule in Leitmeritz im Jahre 1904. Von **Anton J. Kollar**, Direktor. Sonderabdruck aus der Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich 1905. — Die chemisch technische Abteilung erledigte die Untersuchung von 608 Gegenständen mit 1194 Einzelbestimmungen; davon entfielen 413 auf Produkte der landwirtschaftlichen Gewerbe und 195 auf Lebensmittel. Es wurden u. a. untersucht: 4 Wasser, 2 Mehl, 38 Molkereierzeugnisse, 120 Most, 26 Wein und Essig, 1 Fruchtsaft, 1 Honig. — Der Bericht enthält ferner u. a. eine tabellarische Übersicht über die Ergebnisse der in den Jahren 1895—1904 ausgeführten Mostuntersuchungen. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereines für Rübenzucker-Industrie in der Österr.-Ungarischen Monarchie für das Jahr 1904. Von dem Direktor Regierungsrat **Friedrich Strohmer**. — Im Berichtsjahre wurden 5757 Honoraranalysen ausgeführt, die 14958 quantitative Einzelbestimmungen und 4546 qualitative Prüfungen erforderten; davon waren 4001 Rohzucker, 345 Melassen, 5 Füllmassen, 89 Betriebsspodien, 308 Rüben, 141 Rübensamen, 522 Düngemittel, 88 Futtermittel, 120 Braugersten, 7 Wasser, 14 Nahrungsmittel u. s. w. *C. Mai.*

Jahres-Bericht des Vereines Österr. Versuchsstation und Akademie für Brauindustrie in Wien 1904. — In der chemischen Abteilung der Versuchsstation wurden 1529 Gegenstände untersucht, und zwar 77 Wasser, 81 Gerste, 1187 Malz, 6 Malzkeime, 5 Treber 3 Maischen, 14 Würzen, 37 Bier, 47 Kohlen, 32 Pech u. s. w. — In der biologischen Abteilung gelangten 420 Gegenstände zur Prüfung, und zwar: 42 Wasser, 12 Hopfen, 51 Bier, 283 Hefe, 29 Reinhefe u. s. w. — Die Anzahl der Inspektionen betrug 70, die der Gutachten 29, sodaß die Gesamtzahl der behandelten Gegenstände sich auf 2048 beläuft. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Gießen. Einen Lehrauftrag für Nahrungmittelchemie erhielt der Privatdozent der Chemie und Assistent am chemischen Laboratorium der Universität, Dr. Johannes Schroeder.

Schluß der Redaktion am 17. September 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 8. 15. Oktober 1905. 10. Band.

Die Kohlenhydrate der Meeresalgen und daraus hergestellter Erzeugnisse.

Von

J. König und **J. Bettels** in Münster i. W.

Die Meeresalgen bilden in den ostasiatischen Ländern, besonders in China und Japan, ein nicht untergeordnetes Nahrungsmittel. Sie dienen den Japanern und mehr noch den Chinesen nicht nur im natürlichen Zustande als Gemüse, sondern auch durch Ausziehen mit heißem Wasser unter Druck zur Herstellung von Erzeugnissen, wie Agar-Agar, Nori, sog. vegetabilischem Isingglas, welche in der ganzen Welt sowohl für Ernährungs- als auch technische Zwecke Verwendung finden. Eines kulinarischen Rufes sogar erfreuen sich sowohl bei den Chinesen und Japanern als auch anderswo die eßbaren Vogelnester, ein Sekret der Seeschwalben, welche sich angeblich von Meeresalgen ernähren und aus diesen die Nester aufbauen sollen.

Einige hierher gehörigen Meeresgewächse sind bereits mehrfach untersucht worden. So fand Stenhouse[1]), daß der Seetang, meistens ein Gemenge von Fucus vesiculosus, Fucus nododus und anderen Fucus-Arten, durch Destillation mit Schwefelsäure eine dem Furfurol isomere Verbindung liefert, die er Fukusol nannte. Bieler und Tollens[2]) sowie andere stellten dann fest, daß dieses Fukusol ein Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol ist. Günther und Tollens[3]) wiesen als Ursprungssubstanz des Methylfurfurols im Seetang die Fukose, eine Methylpentose ($C_6H_{12}O_5$), nach, welcher Nachweis von Widtsoe und Tollens[4]) noch verschärft wurde; Müther und Tollens[5]) zeigten weiter, daß die Fukose aus Seetang von Helgoland (mit dem molekularen Drehungswinkel —73° bis —75°) die optische Antipode der von E. Votoček[6]) aus Konvolvulin dargestellten Rhodeose mit dem molekularen Drehungswinkel + 73,9° bis + 75,2° ist; die beiden Zuckerarten sind Antiloga derselben Methylpentose; denn in den Eigenschaften (Schmelzpunkten) der zugehörigen Hydrazine, Osazone und in den zugehörigen Säuren (Fukon- und Rhodeonsäuren) sowie deren Salzen verhalten sich beide Zuckerarten gleich; nur bezüglich der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes zeigen sie (wie auch ihre Laktone)

[1]) Annalen der Chemie **163**, 185.

[2]) Annalen der Chemie 1890, **258**, 111.

[3]) Annalen der Chemie 1892, **271**, 86.

[4]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1893, **25**, 2417.

[5]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1904, **37**, 298 und 306, ferner A. Müther, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1903.

[6]) Chem. Centralbl. 1900, I, 803 und 1902, II, 1042.

eine entgegengesetzte Eigenschaft. Ferner wiesen Müther und Tollens in dem Seetang durch Hydrolyse noch Mannit, Araban und Galaktan nach. Auch in der Meeresalge Laminaria digitata von Helgoland konnten sie durch Hydrolyse unter den Kohlenhydraten Mannit und Fukose feststellen, während eine andere Probe, nach dem Verfahren von R. W. Bauer[1]) hydrolysiert, in Übereinstimmung mit dessen Ergebnis die Anwesenheit eines Hexosans (wahrscheinlich das Anhydrid der Glykose) lieferte.

B. Hansteen[2]) hat bei sämtlichen Fukoïdeen in den Zellen sphäroïdale, stark lichtbrechende Körper gefunden, die er wie die Stärke bei höheren grünen Pflanzen als erstes Assimilationserzeugnis bei den Fukoïdeen bezeichnet und mit dem Namen Fukosan belegt. Der Körper ist linksdrehend, nicht direkt gärungsfähig, löst sich leicht in Wasser und hat nach der Elementarzusammensetzung die empirische Formel $nC_6H_{10}O_5$. E. Crato[3]) betrachtet die Hansteen'schen Fukosankörner als bläschenartige Gebilde beziehungsweise als selbständige Zellenorgane, die ein aktives Bewegungsvermögen innerhalb der Plasmalamellen besitzen und aus phenolartigen Stoffen — mit Phloroglucin als regelmäßigem Bestandteil — bestehen; Crato nennt diese Gebilde Physoden. F. W. T. Hunger[4]) schließt sich der Ansicht Hansteen's bezüglich der Entstehung der Inhaltskörper im Lumen der Assimilationszellen bei Dictyota dichotoma (Huds.) an, hält aber die Inhaltskörper für ein Glykosid — vielleicht Phloroglykosid —, welches außer durch Schwefelsäure auch durch Myrosin hydrolysiert werden soll, während die kleinen Inhaltskörper, welche den Phäoplasten anhaften, aus einem Monosaccharid bestehen sollen, welches durch Ptyalin und Trypsin verändert wird. Es ist wohl anzunehmen, daß in diesen Inhaltskörpern die Muttersubstanz der Fukose zu suchen ist; dann aber muß die Zusammensetzung eine andere sein, als sie hier angegeben ist.

Im Carragheenmoos, einer zur Familie der Rotalgen gehörenden Seepflanze, fanden Müther und Tollens Galaktose- und wahrscheinlich auch Fruktose- und Glykose-Gruppen.

Dieselben Anhydride der Kohlenhydrate hat neuerdings Karl Müller[5]) auch in Grünalgen und Flechten, welche letzteren durch Symbiose eines Askomyceten mit einer Grünalge gebildet werden, nachgewiesen. In der Hemicellulose, d. h. dem durch verdünnte (3 %-ige) Schwefelsäure löslichen Teil der Zellmembran von Cladophora glomerata wurde Xylan nachgewiesen, während der rückständige Anteil der Zellmembran aus dem Anhydrid der Glykose bestand. Als Hemicellulosen z. B. der Renntierflechte (Cladonia rangiferina) wurden Pentosane in geringer Menge, Galaktan aber kein Lichenin, im isländischen Moos (Cetraria islandica) Pentosane, Glykosan und Galaktan erkannt, während sich die Cellulose als Glykosecellulose (neben etwas Chitin bei der Renntierflechte) erwies.

In derselben Weise sind die Erzeugnisse aus den eßbaren Meeresalgen, nämlich Agar-Agar und das japanische Nori schon Gegenstand der Untersuchung gewesen, über deren Ergebnisse weiter unten berichtet werden soll.

---

1) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1889, **22**, 618.
2) Jahrbücher f. wissensch. Botanik 1893, **24**, Heft 3 und 1900, **35**, 611.
3) Ber. Deutsch. Botan. Gesellsch. 1893, **11**, Heft 3.
4) Jahrbücher f. wissensch. Botanik 1903, **38**, 70.
5) Zeitschr. physiol. Chem. 1905, **45**, 265.

I. Zusammensetzung der Meeresalgen.

Die in den ostasiatischen Meeren vorkommenden Algen gehören zumeist den Fucaceen und den Florideen an. Sie bilden die hauptsächlichste Flora der Meere und erreichen zum Teil einen riesigen Umfang, wie Laminaria- und Macrocystis-Arten. Sie schwimmen auf hoher See oder leben an den Felsen der Küste festgewachsen. Andere Algen schmiegen sich an Schnecken- und Muschelschalen an; so fanden sich beispielsweise bei Gelidium raw und Gelidium cartilagineum zahlreiche kleine Schalen von Muscheln und Schnecken. Eine Verkalkung schützt manche Algen vor Feinden aller Art. Die Meeresalgen dienen vielen Seetieren zum Aufenthalte und zur Nahrung.

Wir untersuchten folgende Algen:

1. Porphyra,
2. Porphyra tenera Kjellm., Nomen japanicum Asakusa-Nori,
3. Gelidium raw, d. i. rohes Gelidium,
4. Gelidium bleached, d. i. gebleichtes Gelidium,
5. Gelidium cartilagineum Grev., Nom. jap. Tengusa,
6. Laminaria,
7. Laminaria japonica Aresch., Nom. jap. Konbu,
8. Cystophyllum,
9. Cystophyllum fusiforme Harv., Nom. jap. Hijiki,
10. Enteromorpha (compressa?),
11. Ecclonia bicyclis Kjellm., Nom. jap. Arame,
12. Undaria pinnatifida (Harv.) Suring; Syn. Alaria pinnatifida Harv.; Nom. jap. Wakame.

Dieselben waren direkt aus Japan bezogen, zum Teil durch Vermittlung von Prof. K. Oku in Tokio, zum Teil von Apotheker H. Romberg aus der Apotheke von J. Schedel in Yokohama.

1. Allgemeine Zusammensetzung der untersuchten Meeresalgen.

Die genannten Meeresalgen wurden zunächst nach den allgemein üblichen Verfahren untersucht. Bei der Bestimmung des Aschengehaltes war auf den teilweise recht hohen Gehalt an Kochsalz, mit welchem verschiedene Algen durchsetzt waren, Rücksicht zu nehmen, weshalb die Substanz zuerst nur verkohlt und mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand dann erst vollständig verascht wurde[1]).

Die Bestimmung des wasserlöslichen Stickstoffs geschah auf indirekte Weise, indem der Stickstoffgehalt in dem Rückstande der mit Wasser ausgezogenen Substanz bestimmt wurde. Nur bei wenigen Algen wurde zur Kontrolle auch noch der Stickstoffgehalt des wässerigen Auszuges durch Eindampfen desselben und Verbrennen nach Kjeldahl bestimmt.

Die Menge der in Wasser löslichen organischen und der in Wasser löslichen anorganischen Bestandteile wurde ebenfalls indirekt und zwar in der Weise bestimmt, daß je 3 g der Algen mit 300 ccm Wasser im Autoklaven 3 Stunden lang bei 1 Atmosphäre gedämpft und durch Asbest im durchlochten Nickeltiegel unter Absaugen filtriert wurden; der Rückstand wurde alsdann bei 100^0 getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Der Gehalt an Methylpentosanen wurde nach dem Verfahren von Tollens und Ellet[2]) quantitativ bestimmt, nachdem wir uns auch

[1]) Vergleicht man die Werte für den Aschengehalt verschiedener Algen derselben Art, wie z. B. Gelidium bleached, Gelidium raw und Gelidium cartilagineum miteinander, so findet man, daß dieselben wenig übereinstimmen; diese Verschiedenheit rührt daher, daß die Algen mehr oder weniger von Kochsalz, Muschelschalen etc. durchsetzt sind.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1904, 38, 492 und Journ. f. Landw. 1905, 53, 113.

durch die spektroskopische Untersuchung nach dem Verfahren von Tollens[1]) von der Anwesenheit derselben überzeugt hatten. Nur bei den Porphyra- und Gelidium-Arten fiel die qualitative Reaktion nicht deutlich aus. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

Allgemeine Zusammensetzung der Meeresalgen
(im lufttrockenen Zustande).

o.	Bezeichnung der Algenart	Wasser	Gesamt-Stickstoff-Substanz	Wasserlösliche Stickstoff-Substanz	Äther-Auszug	Stickstofffreie Extraktstoffe	Pentosane	Methylenpentosane[1])	Rohfaser	Asche	Chlornatrium	Durch Dämpfen in Wasser lösliche Substanz	
												anorganische	organische
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Porphyra	5,91	34,80	21,94	0,87	47,87	3 37	0,15	2,52	7,51	0,88	6,64	59,54
2	Porphyra tenera . . .	4,57	34,19	21,75	0,59	46,49	3,79	0,30	2,50	7,57	0,50	6,79	61,01
3	Gelidium raw	7,36	16,06	7,87	0,98	46,34	2,85	0,71	13,21	12,49	3,85	10,63	59,42
4	Gelidium bleached . . .	6,82	17,31	7,37	0,73	50,47	3,41	1,13	13,39	5,74	0,73	3,68	59,40
5	Gelidium cartilagineum .	13,00	17,00	7,37	0,80	40,16	3,35	0,91	12,90	11,88	0,30	9,37	54,22
6	Laminaria	6,16	8,19	5,68	0,50	36,04	6,66	1,12	11,27	30,06	16,47	29,39	50,85
7	Laminaria japonica . .	4,20	7,81	5,44	0,39	37,02	8,12	0,84	12,33	29,29	16,71	27,30	54,29
8	Cystophyllum	16,82	8,12	3,13	0,50	16,35	8,79	1,33	25,91	21,18	5,31	17,10	33,61
9	Cystophyllum fusiforme .	15,15	8,06	4,25	0,43	17,43	10,87	1,37	26,16	20,53	3,74	18,36	32,28
10	Enteromorpha compressa	14,17	9,06	5,50	0,20	36,28	7,37	16,52	5,30	12,12	2,55	7,73	61,77
11	Ecclonia bicyclis . . .	11,56	13,62	7,50	0,28	35,35	5,33	1,06	14,08	18,72	10,41	17,47	49,16
12	Undaria pinnatifida . .	9,22	14,00	5,31	0,65	15,12	6,40	0,25	9,23	35,13	21,82	32,32	29,25

[1]) Als Rhamnosan berechnet.

Hiernach besitzen die Meeresalgen eine sehr wechselnde Zusammensetzung; die Porphyra-Arten sind sehr reich an Protein[2]), Laminaria, Cystophyllum und Enteromorpha sind reich an Pentosanen, letztere auch besonders reich an Methylpentosanen; der Aschengehalt ist mit Ausnahme von Gelidium bleached und Porphyra sehr hoch, und zwar bei den meisten durch eine große Menge an Chlornatrium, und das sind offenbar die auf offenem Meere schwimmenden Algen. Andere Algen dagegen enthalten in der Asche mehr in Wasser unlösliche Bestandteile, und das sind diejenigen, welche sich verkalkt haben oder welche mit Muscheln, Schnecken etc. inkrustiert sind. In der Tat entwickelten die Gelidium-Arten und Cystophyllum mit Salzsäure Kohlensäure.

2. Untersuchung der Kohlenhydrate.

Die sämtlichen vorstehend aufgeführten Algen wurden zunächst eingehend mikroskopisch auf Stärke untersucht; aber nur bei Gelidium bleached fanden sich kleine Körnchen, die sich auf Zusatz von Jodjodkalium braun färbten und an die sich rot bezw. braunrot färbenden Stärkekörner des Klebreises etc. erinnerten; bei allen

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1900, 33, 143 und 1901, 34, 1422.

[2]) Vergl. auch J. König und A. Bömer, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1903, I. Bd., S. 808.

anderen Algen konnten aber weder solche noch eigentliche, mit Jodjodkalium sich blau färbende Stärkekörnchen nachgewiesen werden.

a) Die Hydrolyse der Meeresalgen.

Die Hydrolyse wurde verschiedentlich, mit der 8- bis 10-fachen Menge 1 %-, 2 %- oder 4 %-iger Schwefelsäure bald durch 8- bis 10-stündiges und längeres Kochen am Rückflußkühler, bald durch 2- bis 6-stündiges Dämpfen bei 2—5 Atmosphären vorgenommen. Diese Vorversuche wurden zunächst bei Agar-Agar durchgeführt.

Beim Kochverfahren am Rückflußkühler lieferte die besten Ergebnisse ein 24-stündiges Kochen von möglichst fein geschnittenem Agar-Agar mit der 8-fachen Menge 2 %-iger Schwefelsäure. Hierbei erhielten wir an Zucker, als Invertzucker berechnet, 34,60 % der angewendeten Substanz.

Beim Dämpfen im Autoklaven bewährte sich am besten eine Säure von 2 % im Verhältnisse zur Substanz wie 1 : 8 bei 3-stündigem Dämpfen unter 3 Atm. Druck. Dieses Verfahren lieferte 34,80 % Zucker, berechnet als Invertzucker.

In größerer Konzentration und bei längerem Dämpfen bewirkt die Schwefelsäure ein Zurückgehen der Zuckerbildung. So z. B. erhielten wir bei 5-stündigem Dämpfen mit 2 %-iger Schwefelsäure nur 26,72 % und mit 4 %-iger Schwefelsäure während derselben Zeitdauer sogar nur 12,46 % Zucker.

Der Einfachheit halber wählten wir für alle späteren Versuche das Verfahren des Dämpfens im Autoklaven. In 4 Porzellanschalen, die übereinander in ein passendes Drahtgestell gesetzt wurden[1]), wurden je 25 g Substanz mit 200 ccm 2 %-iger Schwefelsäure 3 Stunden lang bei 3 Atm. gedämpft, die Lösung noch heiß mit etwa dem gleichen Volumen kochend heißen Wassers verdünnt und durch einen mit Asbest ausgelegten, durchlochten Nickeltiegel unter Anwendung einer Saugpumpe von der nichtgelösten Substanz abfiltriert. Das Filtrat wurde zunächst behufs Entfernung gebildeter organischer Säuren mit Äther ausgeschüttelt, darauf mit feingepulvertem Baryumkarbonat neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand mit heißem Wasser aufgenommen und vom gebildeten Baryumsulfat und unzersetztem Baryumkarbonat abfiltriert. Das Filtrat hiervon wurde auf dem Wasserbade zu einem dünnen Syrup eingedampft. Ein großer Überschuß von 50 %-igem Alkohol brachte durchweg in dem Syrup sofort eine voluminöse braunschwarze Ausscheidung von dextrinartigen Stoffen hervor, welche ziemlich kompakt waren und sich auf dem Boden des Gefäßes absetzten. Dieser Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren an der Luft meistens zu einer schwarzen klebrigen Masse. Das Filtrat hiervon wurde wie vorher zum dünnen Syrup eingedampft und dann mit dem mehrfachen Volumen 96 %-igen Alkohols behandelt. Die von ausgefällten Dextrinen nach einem halben Tage abgegossene Flüssigkeit wurde bis auf ein Geringes von Alkohol befreit, wieder mit Alkohol behandelt u. s. f., und dieses noch 3-mal wiederholt. Dann wurde der Syrup an einem mäßig warmen Ort zum Krystallisieren hingestellt.

Ferner haben wir die Hydrolyse nach dem Vorschlage von Düll[2]) und von Kiermeyer[3]) mit Oxalsäure vorgenommen.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1898, 1, 9.
[2]) Chem.-Ztg. 1895, 19, 166 und 216.
[3]) Chem.-Ztg. 1895, 19, 1003.

Dieses Verfahren bewährte sich jedoch nur bei Agar-Agar; hierbei lieferte die Hydrolyse mit 1- bis 2 %-iger Oxalsäure die besten Ergebnisse. Bei den Meeresalgen und eßbaren Vogelnestern, welche mehr oder weniger stark inkrustiert sind, verdient die Schwefelsäure nach wie vor den Vorzug.

b) Feststellung der durch die Hydrolyse gebildeten Kohlenhydrate.

Die qualitative wie quantitative Ermittelung der Pentosane und Methylpentosane ist schon vorstehend S. 459 u. 460 angegeben. Für die Feststellung der sonstigen Kohlenhydrate wurden die bekannten, ebenfalls vorwiegend von B. Tollens ausgearbeiteten Verfahren angewendet, nämlich die Polarisation der Zucker, Syrupe und Dextrine, die Darstellung der Hydrazone und Osazone sowie die Oxydation mit Salpetersäure.

α) Die Polarisation. Wie schon gesagt, wurden die durch Hydrolyse gebildeten Umsetzungserzeugnisse nach Entfernung der Schwefelsäure und nach dem Einengen zunächst wiederholt mit Alkohol gefällt und in einen in Alkohol löslichen sowie unlöslichen Teil (Dextrin) zerlegt. Der in Alkohol lösliche Teil wurde nach dem Einengen mehrere Wochen der Krystallisation überlassen und dabei unter Umständen mit der zu vermutenden Zuckerart geimpft, nachdem vorher durch Impfen mit den Zuckerarten unter dem Mikroskop festgestellt war, mit welcher Zuckerart eine vermehrte Krystallisation eintrat. Der auskrystallisierte Zucker wurde — durchweg unter Anwendung von 80 %-igem Alkohol — abgenutscht, mit demselben Alkohol nachgewaschen, zuerst über Schwefelsäure dann bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet, eine bestimmte Gewichtsmenge in Wasser bis zu 50 ccm gelöst und dann die Lösung der Polarisation unterworfen. Der in 80 %-igem Alkohol lösliche Teil wurde wieder eingeengt, und der Syrup — durchweg unter Impfen mit der vorher ausgeschiedenen Zuckerart — nochmals mehrere Wochen der Krystallisation überlassen. Der alsdann verbleibende Syrup wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und auf 50 oder 100 ccm filtriert. Hiervon wurde ein Teil zur Polarisation, ein anderer Teil (25 oder 50 ccm) zur Bestimmung der Trockensubstanz verwendet, um den molekularen Drehungswinkel berechnen zu können. In derselben Weise wurde mit den vorher durch Alkohol ausgefällten Dextrinen verfahren. Die Berechnung des molekularen Drehungswinkels erfolgte nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

worin α = beobachteter Drehungswinkel, l = Länge der Beobachtungsröhre, ausgedrückt in Dezimetern, c = g Substanz in 100 ccm Lösung bedeuten.

β) Die Oxydation mit Salpetersäure. Die Oxydation mit Salpetersäure behufs Nachweises von Schleim- und Zuckersäure wurde in der Weise ausgeführt, daß 5 g Algen bezw. Agar-Agar mit 100 ccm Wasser 1 Stunde lang bei 3 Atm. gedämpft, das Filtrat zur Trockne und der Trockenrückstand mit 30 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 bis zu $^1/_3$ des ursprünglichen Volums auf dem Wasserbade eingedampft wurde etc. Die ausgeschiedene Schleimsäure wurde durch Ermittelung des Schmelzpunktes, die Zuckersäure im Filtrat hiervon durch den Gehalt des Silbersalzes an Silber festgestellt. Es lieferten in Prozenten der ursprünglichen Substanz an Schleimsäure:

Porphyra	Porphyra tenera	Gelidium raw	Gelidium bleached	Gelidium cartilagineum	Undaria pinnatifida
15,53 %	15,58 %	15,09 %	15,67 %	12,97 %	8,40 %

Die übrigen Algen lieferten keine oder nur so geringe Mengen Schleimsäure, daß sie für die Bestimmung des Schmelzpunktes nicht ausreichten. Von diesen lieferten aber Enteromorpha compressa und Ecclonia bicyclis Zuckersäure.

γ) Die Darstellung der Hydrazone und Osazone mit Benzylphenylhydrazin geschah in üblicher Weise; aus dem Hydrazon wurde dann noch vielfach mit Benzaldehyd die Zuckerart dargestellt und auf ihre Natur geprüft.

δ) Prüfung auf Fruktose und andere Ketosen. Die Prüfung auf Fruktose und andere Ketosen wurde einerseits durch die Rotfärbung mit Resorcinlösung (0,5 g Resorcin in 30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und dazu 30 ccm Wasser), andererseits nach der Vorschrift von A. Rondone[1]) durch die Blaufärbung mit Molybdänsaurem Ammon (Reduktion desselben) nachgewiesen. Hierzu wurde entweder die Zuckerlösung oder ein salzsaurer Auszug aus den Algen verwendet. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in folgender Übersichtstabelle enthalten:

No.	Name der Meeresalge	Spezifisches Drehungsvermögen: Fester Zucker	Spezifisches Drehungsvermögen: Alkohollöslicher Syrup	Spezifisches Drehungsvermögen: Alkoholunlösliches Dextrin	Schmelzpunkt des Hydrazons mit Benzylphenylhydrazin	Schleimsäure Schmelzpunkt (° C)	Zuckersaures Silber Gehalt an Silber %	Qualitative Reaktion auf Fruktose mit Resorcinlösung	Qualitative Reaktion auf Fruktose mit Molybdänsaurem Ammon	Qualitative Reaktion auf Methylpentosan
1	Porphyra	—	—	—	—	211°	51,52	positiv	positiv	—
2	Porphyra tenera	keiner	± 0	+1,74°	160°	213°	51,52	desgl.	desgl.	—
3	Gelidium raw	—	—	—	—	212°	—	desgl.	desgl.	—
4	Gelidium bleached	+79,28° [1])	—	—	—	213°	—	desgl.	desgl.	—
5	Gelidium cartilagineum	keiner	—	—	158–159° [2])	218°	(59,78)?	desgl.	desgl.	—
6	Laminaria japonica	keiner	−6,54°	+15,71°	Osazon [3]) 156°	—	(46,00)?	desgl.	—	positiv
7	Andere Laminaria-Art	keiner	+5,11°	+11,45°	196°	—	50,94	desgl.	—	desgl.
8	Cystophyllum	—	—	—	—	—	—	desgl.	desgl.	—
9	Cystophyllum fusiforme	—	—	—	—	—	—	desgl.	desgl.	—
10	Enteromorpha compressa	+9,24° [4])	+15,82°	+16,35°	Osazon [3]) 180°	—	53,12	desgl.	—	desgl.
11	Ecclonia bicyclis	—	—	—	—	—	51,23	desgl.	—	desgl.
12	Undaria pinnatifida	+79,93° und +80,16° [5])	+53,50°	+46,28°	Hydrazon [6]) 158°	213°	52,01	desgl,	desgl.	desgl.

[1]) Der Schmelzpunkt des Zuckers lag bei 161—162°.
[2]) Spezifisches Drehungsvermögen = —20,87°; das des Galaktosehydrazons ist = —21,6°.
[3]) Osazon mit Phenylhydrazin.
[4]) Der Schmelzpunkt des Zuckers wurde, bei 90—100° anfangend, zu 120—130° gefunden; diese Eigenschaften zeigt die Rhamnose.
[5]) Schmelzpunkt des Zuckers = 162°.
[6]) Spezifische Drehung des Hydrazons war —21,6°, also gleich der des Galaktosehydrazons.

Nach diesen Untersuchungen sind in den genannten Meeresalgen folgende Kohlenhydrate anzunehmen:

[1]) Biochem. Centralbl. 1904, 2, 223.

No.	Name der Meeresalge	Anhydride der Hexosen			Anhydride der Pentosen	
1	Porphyra	Galaktose	Glykose	Fruktose	Pentosen	—
2	Porphyra teuera	Galaktose	Glykose	Fruktose	Pentosen	—
3	Gelidium raw	Galaktose	—	Fruktose	Pentosen	—
4	Gelidium bleached . . .	d-Galaktose	—	Fruktose	Pentosen	—
5	Gelidium cartilagineum .	d-Galaktose	—	Fruktose	Pentosen	—
6	Laminaria japonica . . .	—	Glykose	Fruktose	Pentosen	Methyl-Pentosen
7	Andere Laminaria-Art .	—	Glykose	Fruktose	Pentosen	(wahrscheinlich Fukose)
8	Cystophyllum	—	—	Fruktose	Pentosen	Methyl-Pentosen
9	Cystophyllum fusiforme .	—	—	Fruktose	Pentosen	Methyl-Pentosen
10	Enteromorpha compressa	—	Glykose	Fruktose	Pentosen	Rhamnose
11	Ecclonia bicyclis	—	Glykose	—	Pentosen	Methyl-Pentosen
12	Undaria pinnatifida . . .	d-Galaktose	Glykose	Fruktose	Pentosen	Methyl-Pentosen

Hiernach enthalten diejenigen Meeresalgen, die wie Porphyra zur Darstellung des Nori oder wie Gelidium zur Darstellung des Agar-Agar verwendet werden, die Anhydride derselben Zuckerarten, nämlich der i-Galaktose und der d-Galaktose, die auch in den entsprechenden Erzeugnissen, Nori bezw. Agar-Agar, nachgewiesen worden sind (vergl. den folgenden Abschnitt).

Leider war die zur Verfügung stehende Menge Algen nicht ausreichend, um außer auf Glykose und Fruktose noch auf andere Hexosen, wie Mannose und Mannit, die von Tollens und Mitarbeitern, wie oben mitgeteilt ist, in einigen Meeresgewächsen gefunden worden sind, Rücksicht zu nehmen.

Bezeichnend aber ist, daß in allen den Meeresalgen, welche wie Laminaria, Cystophyllum, Enteromorpha, Ecclonia, Undaria verhältnismäßig viel Pentosane enthalten, auch Methylpentosane nachgewiesen werden konnten. Aus einer dieser Algen, Enteromorpha compressa, ließ sich bestimmt Rhamnose gewinnen.

II. Erzeugnisse aus Meeresalgen.

Zu den Erzeugnissen aus Meeresalgen gehören:

1. Nori. Das aus Porphyra laciniata in Japan hergestellte Nori besteht aus grünlichen, dünnen papierähnlichen Platten; es ist in Wasser unlöslich sowie fast geschmacklos und dient wie Agar-Agar zum menschlichen Genusse. Dasselbe liefert nach Oshima und Tollens[1]) bei der Hydrolyse i-Galaktose und d-Mannose, neben wahrscheinlich noch anderen Glykosen und etwas Fukose.

2. Agar-Agar. Agar-Agar ist der durch heißes Wasser lösliche Auszug aus verschiedenen Meeresalgen, die zu den Florideen gehören und dem asiatischen Meere entstammen. Bauer[2]) nimmt an, daß es die Intercellularsubstanz der Fucoideen sei. Agar-Agar gehört zu den Gummiarten, jedoch ist er von den eigentlichen Gummiarten insofern verschieden, als er mit kaltem Wasser nur wenig quellungsfähig ist, dagegen in heißem Wasser sich vollständig verflüssigt und beim Erkalten zu einer festen Gallerte erstarrt.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1901, **34**, 1422.

[2]) Journal f. prakt. Chem. 1884, **30**, 387.

a) Agar-Agar von Ceylon, das sog. Ceylonmoos. Der Thallus von Gracilaria lichenoides Ag. bildet stielrunde, bis 12 cm lange, weiche, etwas zähe Stücke von weißer Farbe. Die Zellschichten unter der Hautpartie enthalten kleinkörniges Stärkemehl. Mit 50 Teilen Wasser gekocht, liefert dieser Agar-Agar beim Erkalten eine steif werdende Gallerte.

b) Agar-Agar von Makassar und von Java, ostindisches Carragheen. Der Thallus von Eucheuma spinosum Ag. und Eucheuma gelatinae Ag. bildet 3—4 cm lange, 2 bis 3 mm dicke, unregelmäßig verzweigte, stielrunde Stücke mit verschieden langen, senkrecht abstehenden Auswüchsen (Cystocarpien), oft mit einem Anfluge auskrystallisierter Salze bedeckt. Die Farbe desselben ist bräunlichgelb oder blaß-rötlich. Beim Kochen mit 17 Teilen Wasser erhält man eine Gallerte.

c) Agar-Agar von Japan, vegetabilischer Fischleim, japanische oder ostindische Hausenblase, japanische Gelatine. Dieser wird hauptsächlich aus Gelidium corneum Lamour, Gelidium cartilagineum Gaillon, Gloeopeltis tenax Turn, in zwei verschiedenen Sorten hergestellt, einmal in strohhalm- bis fingerdicken, bis 50 cm langen, farblosen oder gelblichen Stücken, die in ihrem Aussehen an die sog. Seele der Federkiele erinnern, und zweitens in 3—4 cm breiten, bis 20 cm langen, 4-kantigen Stücken von grobblättrigem Gefüge und gelblicher Farbe. Die Japaner stellen diese letztere Sorte dadurch her, daß sie die Algen in Wasser kochen, kollieren und nach dem Erstarren der Gallerte gefrieren lassen, in Streifen schneiden und an der Sonne trocknen. Dieser Agar-Agar gibt mit 200 bis 300 Teilen Wasser eine Gallerte.

Auch der Agar-Agar ist schon mehrfach untersucht worden. Die ersten Untersuchungen, wenigstens auf Kohlenhydrate, dürfte wohl Reichardt[1]) ausgeführt haben. Die Ergebnisse derselben faßt R. W. Bauer[2]) kurz in folgendem Satze zusammen: „Reichardt hält ein aus Agar-Agar erhaltenes Kohlenhydrat, welches er der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt fand, für identisch mit seinem Pararabin, welches er aus dem Zellgebilde der Möhre und Runkelrübe nach Entfernung aller in Wasser und Alkohol löslichen Stoffe, durch Digestion mit verdünnter Salzsäure erhielt, ohne jedoch für diese Ansicht einen erschöpfenden Beweis zu führen."

Bauer selbst hat eingehendere Untersuchungen über Agar-Agar angestellt. Er unterwarf „behufs der Verzuckerung" Proben von 125 g Agar-Agar der Hydrolyse, indem er dieselben in $1^1/_2$ Liter Wasser, enthaltend 30 g Schwefelsäure, 12 Stunden lang am Rückflußkühler kochte, die entstandene Flüssigkeit mit Kohlensaurem Kalk neutralisierte, das Filtrat hiervon bis zur Syrupkonsistenz eindampfte und den Syrup mehrmals mit absolutem Alkohol auskochte. Die alkoholische Zuckerlösung wurde von ihm gereinigt, abwechselnd aus Äthyl- und Methylalkohol umkrystallisiert und die schließlich rein erhaltenen Krystalle näher untersucht. Eine Elementaranalyse derselben zeigte, daß diese Zuckerart von einer Zusammensetzung war, die der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprach. Eine 11,90 %-ige Lösung des Zuckers drehte bei 4,5° C die Ebene des polarisierten Lichtes um $[\alpha]_D = +79{,}0^0$, ein Wert, der nach Bauer's Ansicht nur unwesentlich von dem abweicht, der von ihm für Laktose — unter Laktose versteht Bauer stets die heute nur noch unter der Bezeichnung Galaktose bekannte Zuckerart — gefunden wurde, die Soxhlet aus Milchzucker dargestellt hatte, nämlich $[\alpha]_D = +80{,}6^0$ für 4,5° C in 11,65 %-iger Lösung. Dieser und der weitere Umstand, daß „das Reduktionsvermögen des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers in befriedigender Übereinstimmung mit demjenigen der aus Milchzucker erhaltenen Laktose" gefunden wurde, indem nach Bauer 50 ccm Fehling'scher Lösung durch

[1]) Archiv f. Pharmacie 1876, 107; vergl. auch Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1875, 8, 808.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1884, [2] 30, 375.

0,2597 g des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers in 1%-iger Lösung, nach Soxhlet dagegen 0,2555 g Laktose aus Milchzucker derselben Lösung, reduziert wurden, sowie endlich der Umstand, daß der Zucker aus Agar-Agar die gleichen Oxydationserzeugnisse liefert, wie die Laktose (d. h. Galaktose) aus Milchzucker, führten Bauer zu der Behauptung, daß beide Zuckerarten gleich seien.

Weiter schließt Bauer[1]):

„Wie man nun aus dem Auftreten von Arabinose beim Kochen gewisser Gummiarten mit verdünnten Säuren einen Rückschluß auf das Vorhandensein von Arabin in der Rohsubstanz macht, so erscheint es gerechtfertigt, aus dem Auftreten von Laktose beim Kochen von Agar-Agar mit verdünnten Säuren auf das Vorhandensein einer Muttersubstanz in der Rohsubstanz des Agar-Agar zu schließen, welche zur Rohsubstanz in ähnlicher Beziehung steht, wie Arabin zur Arabinose, Inulin und Lävulin zur Lävulose, Stärke und Dextrin zur Dextrose. Eine Muttersubstanz der Laktose hat A. Münz[2]) aus den Körnern der Leguminosen, speziell aus der Luzerne dargestellt und la galactine genannt."

Dieses Müntz'sche Galaktin hat Bauer aus Agar-Agar zu isolieren gesucht und dabei ein ihm chemisch sehr nahe verwandtes Kohlenhydrat erhalten, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren in Laktose überging und die oben genannten Eigenschaften besaß.

Payen[3]) hat im Agar-Agar (mousse de Chine) ein Kohlenhydrat gefunden, dem er den Namen Gélose gegeben hat; derselben schreibt er die Eigenschaft zu, mit Wasser feste Gallerten (gelées consistantes) zu liefern.

Nach Bauer[4]) und Porumbaru[5]) würde die Gelose dieselbe elementare Zusammensetzung besitzen wie die Galaktane.

Diese Angaben veranlaßten uns, die durch Hydrolyse des Agar-Agars gebildeten Erzeugnisse noch eingehender zu untersuchen. Zu den Untersuchungen dienten zwei Sorten Agar-Agar aus Japan, nämlich eine (No. I) in Strohhalmform und eine (No. II) in vierkantiger Form. Dieselben hatten folgende Zusammensetzung:

	Wasser	Protein	Fett	Kohlenhydrate	Pentosane	Rohfaser	Asche
No. I	19,05	2,56	0,85	70,58	3,06	0,44	3,46 %
„ II	22,33	6,13	0,58	63,96	3,18	0,42	3,40 „

Durch Oxydation mit Salpetersäure nach dem Verfahren von B. Tollens erhielten wir:

	No. I	No. II
Schleimsäure	25,44 % und 25,91 %	27,06 %

Dieser Menge Schleimsäure entsprechen 33,05—36,57 % Galaktose; Agar-Agar besteht daher aus rund 33 % Galaktanen.

Bei der Hydrolyse des Agar-Agars, die, wie oben S. 461 schon gesagt ist, in verschiedener Weise vorgenommen wurde, trat folgende Erscheinung auf:

Direkt nach dem Zusatz der Schwefelsäure zu der zerkleinerten Substanz quoll diese auf und ging dann beim Erwärmen allmählich in einen dünnflüssigen Syrup über, der bei längerem Erhitzen eine vollständige Lösung zeigte. Gar bald aber schieden

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1884, [2] 30, 381.
[2]) Compt. rend. 49, 521.
[3]) Compt. rend. 94, 452.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 1884, [2] 30, 367.
[5]) Compt. rend. 90, 1081.

sich helle, fast weiße Flocken aus, und zuletzt setzte sich ein dunkelbrauner, fast schwarzer Rückstand (Huminsubstanz?) am Boden ab. Derselbe wurde abfiltriert und, wie weiter unten folgt, untersucht.

α) Feststellung der durch die Hydrolyse gebildeten organischen Säure. Die mit Schwefelsäure hydrolysierten Flüssigkeiten zeigten nach dem vollständigen Abstumpfen der Schwefelsäure mit Baryumkarbonat noch eine schwach sauere Reaktion. Außerdem ergab die wässerige Lösung der mit Baryumkarbonat neutralisierten, eingedampften Masse nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelsäure einen Niederschlag von Baryumsulfat, woraus auf die Anwesenheit einer löslichen organischen (wahrscheinlich Säure-)Verbindung geschlossen werden mußte.

Zur Feststellung der Säure wurden die hydrolysierten Flüssigkeiten vor der Neutralisation durch Baryumkarbonat mit Äther solange ausgeschüttelt, bis die Ätherauszüge nicht mehr gefärbt waren; hierzu war ein 4—6-maliges Ausschütteln erforderlich. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Zinkkarbonat erwärmt. Die filtrierte Zinksalzlösung wurde mit Tierkohle entfärbt, eingedunstet und der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle bildeten farblose, seidenglänzende Blättchen, die, zuerst über Schwefelsäure und dann eine Stunde lang bei 105^0 getrocknet, 24,25 % bezw. in einer zweiten Probe 24,41 % Zink ergaben. Um noch reinere Krystalle zu erhalten, wurden dieselben aus heißem Alkohol, worin sie nur schwer löslich waren, umkrystallisiert; alsdann ergaben sie 22,12 % bezw. 22,22 % Zink, welcher Gehalt mit dem des Lävulinsauren Zinks:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COO \\ CH_3 . CO . CH_2 . CH_3 . COO \end{matrix} > Zn$$

übereinstimmt; denn diese Formel erfordert 22,14 % Zink. Zum weiteren Nachweise der Säure wurde das Silbersalz hergestellt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Zinksalz wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silbersalz wurde abfiltriert, ausgewaschen und umkrystallisiert. Es bildete dann schöne mikroskopische Sechsecke, welche für Lävulinsaures Silber kennzeichnend sind; ferner ergab es 48,48 % Silber, während die Formel des Lävulinsauren Silbers $AgC_5H_7O_3$ 48,41 % Silber erfordert.

Die bei der Hydrolyse von Agar-Agar mit verdünnter Schwefelsäure sich vorwiegend bildende Säure ist daher Lävulinsäure.

Bemerkenswert ist es noch, daß nach der Hydrolyse mit Oxalsäure Lävulinsäure nicht nachzuweisen war, ebenso wie auch nach nur kurzer Einwirkungsdauer von verdünnter Schwefelsäure auf Agar-Agar. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß Lävulinsäure erst nach dem Auftreten der flockigen Ausscheidung sich bildet bezw. daß die Bildungsweise beider Hand in Hand geht.

β) Feststellung der durch die Hydrolyse gebildeten Zuckerart. Die von der Lävulinsäure befreiten Flüssigkeiten wurden mit Natriumkarbonat im Überschuß versetzt, erwärmt, filtriert und die Filtrate bis zur Syrupkonsistenz eingedunstet. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und dieses nach Eindunsten der alkoholischen Lösung so lange wiederholt, bis keine Ausscheidung von Dextrin mehr eintrat. Die letzte alkoholische Lösung wurde bis zum Syrup eingedunstet und dann mehrere Wochen der Krystallisation überlassen, nachdem mit einigen Krystallen von Galaktose geimpft worden war. Der mit hellfarbigen Krystallen durchsetzte Syrup wurde mit 80 %-igem Alkohol bis zur Rahmkonsistenz angerührt, die Krystalle wurden abgesaugt und solange mit diesem Alkohol ausgewaschen, bis sie fast weiß

aussahen. Die so erhaltenen Krystalle wurden dann noch mehrmals aus 70%-igem Alkohol umkrystallisiert, zuerst mehrere Wochen über Schwefelsäure und darauf bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation lieferten nach dem Eindunsten noch weitere Krystalle, die in derselben Weise abfiltriert und gereinigt wurden.

Der mehrmals umkrystallisierte Zucker hatte einen Schmelzpunkt von 162°. Bourquelot[1]) und Maquenne[2]) haben für reine Galaktose den Schmelzpunkt bei 163°, v. Lippmann[3]) bei 168° und Müntz[4]), E. Fischer[5]) und Schulze[6]) bei 162° angegeben; mit letzterer Angabe stimmen die hiesigen Beobachtungen überein.

Der spezifische Drehungswinkel $[\alpha]_D$ wurde in üblicher Weise bestimmt und für drei verschiedene Krystallisationen zu + 80,70°, + 80,50° bezw. + 80,56° gefunden. Diese Zahlen stehen den anderweitig gefundenen Werten, nämlich den von Muntz[7]) = 80°, Parkus und Tollens[8]) = 80,4°, Meißl = 80,1° für 5%-ige Lösungen, Rindell[9]) = 80,9° befriedigend nahe.

Auch wurde mit 1 g des gewonnenen Zuckers eine Oxydation mit Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. nach der Vorschrift von Tollens[10]) vorgenommen. Es wurden 0,7467 g Schleimsäure d. i. = 74,67% der angewendeten Menge Galaktose erhalten, welche Zahl den Angaben von Tollens, der 74—77% fand, entspricht, ebenso wie auch der Schmelzpunkt der erhaltenen Schleimsäure, welcher bei 213° C lag. Diesen Schmelzpunkt erhielt auch Tollens beim schnellen Erhitzen der Schleimsäure.

Der bei der Hydrolyse von Agar-Agar gebildete Zucker ist daher d-Galaktose, wie auch schon Bauer (l. c.) richtig gefunden hat.

Um zu sehen, ob die Mutterlauge von den Galaktosekrystallen noch Galaktose oder eine andere Zuckerart enthalte, wurde das alkoholische Filtrat eingedampft und ein Teil des syrupartigen Rückstandes mit Phenylhydrazin (3 g Syrup und 4 g Phenylhydrazin) und Essigsäure versetzt; es bildete sich aber weder nach zweitägigem Stehen noch nach ½-stündigem Erwärmen im siedenden Wasserbade ein Niederschlag (also weder ein Hydrazon noch Osazon). Auch ein Gärversuch ergab die Abwesenheit eines vergärbaren Zuckers. Ein Gärkölbchen wurde mit 3,55 g Syrup, etwas gewöhnlicher gärfähiger Preßhefe, 20 ccm Wasser und 20 ccm Nährsalzlösung (0,6 g Magnesiumsulfat und 5,0 g Ammoniumphosphat in 1 l enthaltend) beschickt und 3 Tage lang im Thermostaten bei 30° stehen gelassen. Das Gärkölbchen zeigte aber keinen Gewichtsverlust; es hatte also keine Gärung stattgefunden.

Dann wurde ein Teil des Syrups in Wasser gelöst, einerseits mit Tierkohle andererseits mit Tonerdehydrat entfärbt und unter Feststellung der gelösten Menge

---

1) Compt. rend. 1888, **106**, 283.
2) Maquenne, Les Sucres et leurs principaux dérivés. Paris 1900.
3) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1885, **18**, 3335.
4) Compt. rend. 1882, **94**, 454.
5) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1887, **20**, 826.
6) Zeitschr physiol. Chem. 1890, **14**, 236.
7) Compt. rend. 1882, **94**, 454.
8) Ann. der Chemie 1890, **257**, 160.
9) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, 4, 170.
10) Landw. Vers.-Stat. 1891, **39**, 408.

polarisiert; es ergab sich eine spezifische Drehung $[\alpha]_D$ in 3 verschiedenen Proben zu + 13,55°, + 14,84° und + 14,89°.

Eine gleiche niedrige spezifische Drehung $[\alpha]_D$ zeigten auch die durch 96 %-igen Alkohol ausgefällten Dextrine, nämlich eine wässerige, mit Tierkohle entfärbte Lösung ergab $[\alpha]_D = + 14{,}26°$, eine andere mit Tonerdehydrat entfärbte Lösung ergab $[\alpha]_D = + 14{,}59°$. Ein anderer Teil der entfärbten wässerigen Lösung wurde mit einer Lösung von Baryumhydroxyd in Methylalkohol versetzt, der Niederschlag abfiltriert, in Wasser verteilt, mit Kohlensäure gesättigt, gekocht, filtriert, mit Tierkohle entfärbt und konzentriert. Diese Lösung ergab eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 12{,}47°$.

Diese Werte für Dextrin sind auffallend niedrig; denn die verschiedenen von Maquenne[1]) zusammengestellten Werte für Dextrine als Anhydride der Glykose bewegen sich zwischen + 190° bis + 216°. Man könnte vielleicht annehmen, daß der geringe Drehungswinkel durch die gleichzeitige Anwesenheit einer linksdrehenden Zuckerart (etwa Fruktose oder eine sonstige linksdrehende Substanz) verursacht sei.

In der Tat ergab die Bestimmung des Reduktionsvermögens der Dextrinlösung 7,41 % direkt reduzierenden und nach weiterer Inversion mit Salzsäure von 1,124 spez. Gew. 16,64 % Zucker — als Glykose berechnet — in dem Dextrin. Sollte diese direkt reduzierende Zuckerart auch wirklich Fruktose oder eine ähnliche linksdrehende Zuckerart sein, so ist doch die Menge derselben zu gering, als daß sie eine derartige Verminderung des Drehungswinkels des gewöhnlichen Dextrins hervorrufen könnte. Dann auch ergab ein Gärversuch mit 0,785 g des Dextrins, daß dasselbe keiner Vergärung unterlag. Weiter aber zeigen auch die aus Stärke durch Hydrolyse neben Glykose gebildeten Dextrine ein schwaches Reduktionsvermögen.

Ob hiernach das der Galaktose entsprechende Dextrin — welches man etwa Galaktin nennen könnte — vorliegt, muß noch durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

γ) Feststellung der durch die Hydrolyse gebildeten flockigen Ausscheidung. Wie schon oben bemerkt worden ist, liefert Agar-Agar bei der Hydrolyse mit 2—3 %-iger Schwefelsäure eine flockige Ausscheidung, deren Menge in 2 Versuchen zu 3,74 und 3,45 % gefunden wurde. Zur Gewinnung einer größeren Menge dieser Ausscheidung wurden 150 g Agar-Agar mit 1500 ccm 2 %-iger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht; die anfänglich wasserhelle Lösung wurde beim Kochen allmählich hellbraun bis braun, indem sich nach und nach helle Flocken abschieden, die nach 6-stündigem Kochen abfiltriert und als Ausscheidung I für sich gesammelt wurden; das Filtrat wurde weitere 6 Stunden gekocht, die hierbei entstehende Ausscheidung wieder filtriert und als Ausscheidung II weiter verarbeitet; es wurden durch weiteres Kochen von je 6 Stunden noch zwei weitere Ausscheidungen III und IV gewonnen. Die Ausscheidungen wurden immer dunkler und war die beim sechsmaligen Kochen gewonnene Ausscheidung fast schwarz, ohne Zweifel durch Humusbildung, da die durch Kochen mit Oxalsäure erhaltenen Ausscheidungen viel heller waren.

Die gewonnenen und getrockneten Ausscheidungen wurden zur Aufhellung mit 3 %-igem Wasserstoffsuperoxyd (3 Tln.) und 10 %-igem Ammoniak (1 Tl.) behandelt

[1]) Maquenne, Les Sucres et leurs principaux dérivés. Paris 1900, 755.

und nach dem Trocknen der Elementaranalyse unterworfen. Diese ergab für die wasser- und aschenfreie Substanz:

	Ausscheidung I	II	III und IV (vereinigt)	Cellulose verlangt
Kohlenstoff	44,56 %	43,85 %	44,78 % und 44,28 %	44,44 %
Wasserstoff	6,31 „	6,54 „	6,23 „ „ 6,37 „	6,17 „

Die mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak aufgehellten Ausscheidungen lösten sich ferner in Kupferoxydammoniak und färbten sich mit Zinkchloridjodlösung blau.

Die bei der Hydrolyse von Agar-Agar auftretenden Ausscheidungen bestehen daher aus Cellulose und gleicht darin Agar-Agar einigen Pflanzenschleimen, die bei der Hydrolyse ebenfalls Cellulose liefern, z. B. nach B. Tollens[1]) und Mitarbeitern Leinsamenschleim etwa 4 %, Flohsamenschleim und Salepschleim wenig, Quittenschleim etwa 33 % des Gewichtes. Diese Schleime bilden aber bei der Hydrolyse neben Cellulose Glykose und Dextrin, Agar-Agar dagegen neben Cellulose Galaktose und wahrscheinlich das dem Glykose-Dextrin entsprechende Anhydrid der Galaktose (Galaktin).

III. Über eßbare Vogelnester.

„Eßbare Vogelnester" oder „indische Vogelnester" sind die löffelartigen Nester mehrerer an steilen Felswänden oder in Höhlen an den Küsten der ostindischen Inseln, besonders an der Südküste Javas lebenden Arten der Cypseliden-Gattung Collocalia.

Die in den Handel gebrachten Nester stammen vorzugsweise von 2 Arten, dem Labet (Collocalia nidifica Gray) und dem Lintjih (Collocalia fuciphaga Walace). Sie gleichen etwa dem Viertel einer Eischale, sind 2—3 cm hoch, 5—7 cm breit und etwa 10 g schwer. Sie bestehen aus einer der weißen Hausenblase ähnlichen harten und spröden Masse, die sich durch Kochen in eine zähe Gallerte von fadem oder schwach salzigem Geschmack auflöst. Für die Chinesen sind die indischen Vogelnester freilich, wie schon erwähnt, die feinste und darum auch am teuersten bezahlte Delikatesse. Kostet doch ein einziges Nest der besten Qualität in Hongkong, dem Hauptmarktplatz für diese Ware, über 2 Mark! Die Chinesen weichen die Nester zunächst ein, geben sie dann mit einem fetten Kapaunen oder einer Ente in einen fest verschlossenen Topf und lassen sie bei einem gelinden Feuer 24 Stunden kochen. Die Japaner kochen sie zu einem schleimigen Brei, den sie mit Zucker vermengen und kalt genießen. In Europa, wo ein Stück 4—6 Mark kostet, zerschneidet man sie in dünne Streifen und kocht sie mit stark gewürzter Fleischbrühe; sie gelten als stark stimulierend, welche Wirkung jedoch zum Teil auch den Gewürzen zukommen dürfte.

Über die Herstellung der eßbaren Vogelnester durch die Seeschwalben herrschen verschiedene Ansichten.

Nach der einen Ansicht[2]) baut die Salangaschwalbe (Collocalia fuciphaga oder esculenta) ihre Nester zum Teil aus den oben beschriebenen Meeresalgen Porphyra vulgaris, Enteromorpha compressa, Laminaria japonica, Gelidium cornuum) oder anderen Seetangen auf.

[1]) B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Aufl., Breslau 1898, 223.

[2]) Vergl. z. B. Leunis, Synopsis der Naturgeschichte des Tierreiches, 1860, 1, 250, und Herm. Karsten, Flora, 1895, 1, 200.

Hierfür könnte schon die Bezeichnung „fuciphaga", d. i. „die Fukusfressende" geltend gemacht werden, zumal in der Tat, wie W. Marshall[1]) mitteilt, eine auf Madagaskar lebende Collocalia-Art, Collocalia francica, ihre Nester aus Seetang mit ihrem Speichel zusammenklebt.

Nach Ansicht anderer dagegen bestehen die indischen Vogelnester nur aus dem klebrigen Speichel, der aus zahlreichen, in der Mund- und Rachenhöhle der von Insekten, vielleicht auch von kleinen Seetieren lebenden Seeschwalbe befindlichen Drüsen abgesondert wird. Auch Marshall[1]) hält die eßbaren Vogelnester für „nichts anderes als eine Art erstarrten Speichels"; er berichtet, daß „zur Zeit des Nistens bei den Salanganen in beiden Geschlechtern die Speicheldrüsen, und zwar besonders die Unterzungendrüse, beträchtlich anschwellen, und daß die Tierchen dann aus ihrem an der Luft erstarrenden Speichel ihr Nest anfertigen".

Mit Rücksicht auf diese Verschiedenheit der Ansichten über die Entstehung der eßbaren Vogelnester ist es von Belang, zu ermitteln, wie sich die chemische Zusammensetzung derselben zu diesen verschiedenen Ansichten stellt.

Die ersten Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der eßbaren Vogelnester scheint der Engländer J. R. Green[2]) angestellt zu haben. Herter[3]) berichtet darüber wie folgt:

„Die eßbaren Vogelnester werden im wesentlichen als Produkte der Speicheldrüsen von Collocalia-Arten angesehen; sie bestehen aus Neossin (Mulder), welches sich nach Hoppe-Seyler ganz wie Mucin verhält. Verfasser bestätigte im allgemeinen diese Auffassung; die von ihm untersuchte Nest-Substanz enthielt keine Bestandteile vegetabilischen Ursprungs; die einzigen darin vorkommenden geformten Elemente waren Epithelzellen und zufällige Verunreinigungen. Die Substanz wurde von Pankreasextrakt lebhaft angegriffen. Mit Schwefelsäure von 2% vier Stunden gekocht, lieferte sie Acidalbumin, beim Neutralisieren ausfallend, jedoch Millon's Reaktion nicht gebend, und reduzierenden krystallisationsfähigen Zucker. Die nach dem Quellen in Wasser, in Kalk- oder Barytwasser gelöste Substanz gab deutliche Xanthoprotein-, keine Millon'sche Reaktion, sie wurde durch neutrales Bleiacetat gefällt. Von gewöhnlichem Mucin unterschied sich die Substanz nach Verfasser dadurch, daß sie in Pepsinsalzsäure etwas löslich war, nicht dagegen in Salzsäure von 5% und in verdünnten Alkalien, daß sie nach dem Kochen mit Natronlauge keinen ätherlöslichen, Eisenchlorid grünfärbenden Körper lieferte (Brenzkatechin?) und daß ihre Lösung durch Essigsäure nur stark getrübt, nicht gefällt wurde".

Eine weitere Mitteilung über die chemische Zusammensetzung der eßbaren Vogelnester hat C. Fr. W. Krukenberg[4]) geliefert, worüber ebenfalls Herter[5]) berichtet:

„Die Substanz der eßbaren indischen Vogelnester, welche dem Mucin mindestens sehr nahe steht, wird vom Verfasser auch zu den Hyalogenen gezählt. Die Millon'sche Reaktion fand er bald mehr (Collocalia spodiopygia), bald weniger (Collocalia nidifica) ausgeprägt, die Xanthoproteinreaktion immer deutlich. Die Nestsubstanz der ersteren Spezies wurde in kaltem Wasser quellen gelassen, mit Wasser und Alkohol ausgekocht, der Pepsinverdauung unterworfen und in gesättigtem Barytwasser (bei 3 tägiger Digestion) gelöst. Die Lösung, mit

[1]) W. Marshall, Zoologische Plaudereien, III. Sammlung, Leipzig (ohne Jahr).

[2]) Journ. of Physiol., 6, 40—45.

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1886, 19, Ref. 622.

[4]) Zeitschr. Biologie, 1886, 22, 261—271.

[5]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1886, 19, Ref. 624.

Schwefelsäure ausgefällt, gab mit Alkohol einen in warmem und kaltem Wasser leicht zu einer nicht fadenziehenden Flüssigkeit löslichen Niederschlag, ein durch das Barytwasser erzeugtes Umwandlungsprodukt, vom Verfasser als Neossidin bezeichnet und den Hyalinen zugerechnet. Dieses Produkt ist schwer diffusibel, nicht fällbar durch Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Alaun, Silbernitrat, Quecksilberchlorid, neutrales Bleiacetat, neutrales Eisenchlorid, weniger stark durch Phosphormolybdänsäure oder Quecksilbernitrat. Die Lösung gibt Millon's Reaktion, sehr schwach Xanthoprotein und Biuretreaktion."

Wir untersuchten zwei verschiedene Sorten von eßbaren Vogelnestern. Die eine, feinere, von fast weißem Aussehen und mit nur wenig Verunreinigungen, stammte von der Ostküste von Java. Die zweite, viel dunkler gefärbte und stark mit Federn durchsetzte Sorte, trug nur die Bezeichnung ihres Handelsmarktes, nämlich Hongkong.

Zuerst wurden die Vogelnester von den größten Federn befreit, in einer Reibschale zerkleinert und in einer Handmühle zermahlen. Aus dem staubfeinen Pulver wurden dann auch die kleinsten Federn tunlichst entfernt.

Die allgemeine Zusammensetzung war unter Hinzuziehung von zwei von Greshoff, Sack und van Eck[1]) untersuchten Sorten folgende:

No.	Eßbare Vogelnester	Wasser %	Gesamt-Stickstoff-Substanz %	Fett %	Stickstoff-freie Extraktstoffe %	Pentosane %	Rohfaser %	Asche %	Durch Dämpfen in Wasser lösliche Substanz[2]) anorganische %	organische %
1	Von der Ostküste von Java	10,42	57,37	0,09	21,98	0	1,40	8,74	7,14	74,30
2	Von Hongkong . . .	16,33	54,72	0	—	Spuren	—	5,51	—	—
3	Untersucht von Greshoff, Sack und van Eck I	18,65	59,50	0,60	—	—	—	7,67	—	—
4	Untersucht von Greshoff, Sack und van Eck II	18,60	51,63	—	—	—	—	6,64	—	—

Zur Feststellung der Kohlenhydrate wurden 5 g der Nester im 500 ccm-Kolben mit 300 ccm 2%-iger Schwefelsäure und dieselbe Menge Substanz ebenfalls im 500 ccm-Kolben mit 300 ccm 1%-iger Oxalsäure eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Erstere Säure wurde dann mit Baryumkarbonat, letztere mit Calciumkarbonat neutralisiert, beide Flüssigkeiten wurden mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Da beide Filtrate stark getrübt waren, wurden 100 ccm in einem 200 ccm-Kolben bis zur Marke mit Alkohol aufgefüllt und wiederholt umgeschüttelt. Hierdurch wurden beide Lösungen vollständig klar. Von diesen wurden je 50 ccm nach Verjagung des Alkohols zur Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Fehling'sche Lösung verwendet. Die durch Schwefelsäure hydrolysierte Lösung ergab 8,80 und 8,48%, die durch Oxalsäure hydrolysierte Lösung 5,56 und 5,60% Zucker, als Invertzucker berechnet.

Diese Versuche zeigen, daß die eßbaren Vogelnester eine nur verhältnismäßig geringe Menge Stoffe enthalten, welche reduzierenden Zucker liefern. Da die Hydrolyse mit Schwefelsäure bessere Ergebnisse geliefert hatte als die Hydrolyse mit Oxal-

---

[1]) Vergl. J. König und A. Bömer, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1903, Bd. I, 1472.

[2]) Durch Dämpfen im Autoklaven (vergl. oben S. 459).

säure, wurden 100 g der Nester mit 800 ccm 4 %-iger Schwefelsäure etwa 12 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich tiefschwarz färbte. Das Filtrat hiervon war dunkelbraun gefärbt. Dasselbe wurde mit Baryumkarbonat neutralisiert, vom Niederschlage abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und mit Alkohol das Dextrin etc. ausgefällt. Der Syrup wurde dann 5 Monate lang der Krystallisation überlassen. Es hatten sich während dieser Zeit am Boden und an den Wandungen des Becherglases Krystalle ausgeschieden, die sich aber schon auf Zusatz von wenig 70 %-igem Alkohol lösten.

Ein Teil des Syrups wurde zwecks Abscheidung eines Hydrazons oder Osazons mit Phenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin behandelt, jedoch ohne Erfolg.

Mit Salpetersäure von 1,15 spez. Gewicht oxydiert, gab der Syrup weder Schleimsäure noch Zuckersäure.

Ein anderer Teil des Syrups wurde mit Wasser auf 50 ccm gelöst, wobei sich ein heller Niederschlag absetzte. Von der Lösung wurden je 5 ccm für die Bestimmung der Trockensubstanz und der Stickstoff-Substanz sowie 20 ccm zur Bestimmung des spez. Drehungsvermögens verwendet. Die Stickstoff-Substanz betrug 49,38 % dieser Lösung. Eine Drehung aber zeigte die entfärbte Lösung nicht, dagegen gab sie mit Resorcin und Molybdänsaurem Ammon schwache Fruktose-Reaktion.

Unter den Kohlenhydraten ließ sich daher nur Fruktose mit Sicherheit nachweisen; dieselben scheinen der Inulingruppe anzugehören.

Die eßbaren Vogelnester haben daher eine ganz andere Zusammensetzung und Konstitution als die ihnen in der Masse äußerlich ähnlich erscheinenden Erzeugnisse aus Meeresalgen (Agar-Agar und Nori). Die in diesen Erzeugnissen vorhandenen Galaktane konnten in den eßbaren Vogelnestern nicht nachgewiesen werden, und da diese nur wenig — 15 bis 20 % — Kohlenhydrate überhaupt, dagegen 50 bis 60 % Stickstoff-Substanz enthalten, welche dem Mucin nahe steht, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß die eßbaren Vogelnester nur ein Erzeugnis des Speichels der Seeschwalben bilden.

Über Glyceria fluitans, ein fast vergessenes einheimisches Getreide.

Von

C. Hartwich und **G. Håkanson.**

Mitteilung aus der Pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums Zürich.

Vor einiger Zeit erhielten wir durch den Bruder des einen von uns, Dr. Hartwich in Havelberg, ein Muster dieses einheimischen Getreides, dessen Gebrauch in Deutschland wohl nicht nur im Rückgang, sondern im Verschwinden begriffen ist; wir haben eine Untersuchung desselben ausgeführt, über die unten berichtet werden soll.

Vorher mögen einige historische Angaben gehen, für die wir uns in vielen Punkten auf eine Arbeit von P. Ascherson[1]) stützen, die ein anderes verschwinden-

[1]) Paul Ascherson, Eine verschollene Getreideart. Brandenburgia 1895, 4, 43.

des Getreide betrifft, nämlich Panicum sanguinale L. Dieses Getreide ist vielfach mit der uns interessierenden Glyceria fluitans zusammengeworfen und dies gibt dem Verf. Anlaß, auch über letztere Getreideart eine Anzahl wichtiger Angaben nach z. T. schwer zugänglichen und versteckten Quellen zu machen. Diese Angaben werden dann erweitert und z. T. von Ascherson und Graebner[1]) berichtigt.

Das allgemein bekannte Gras Glyceria fluitans L. ist in Mitteleuropa auf feuchten Wiesen, an Gräben und an Bachufern weit verbreitet. Hie und da wird von einer Kultur gesprochen, man hat aber überall den Eindruck, daß es sich um eine Verwechselung mit Panicum sanguinale handelt, dessen früher ziemlich ausgebreitete Kultur Ascherson nachweist.

Es mögen zunächst die wichtigsten Namen des Grases und des aus ihm hergestellten Nahrungsmittels folgen, deren eine große Anzahl ist: „Schwaden, Wasserschwaden. Schwedengrütze[2]), Frankfurter Schwaden[3]). Mannagras, Mannahirse, Mannaschwingel, Mannagrütze, deutsches Manna, polnisches Manna, Himmeltau, Hexentau, Himmelsbrot, Meltau[4]). Auch diese Namen gehen sehr vielfach mit denen des Panicum durcheinander. Immerhin dürften einige Bemerkungen dazu nicht uninteressant sein. Der Name „Schwaden" erklärt sich nach Ascherson „durch die Analogie der Vorgänge beim Mähen des Getreides (in „Schwaden") mit dem Einernten der Glyceria-Frucht"; das ist nicht einleuchtend, denn beim Einernten der Glyeria-Frucht ist es ja gerade charakteristisch, daß das Gras nicht abgemäht und daß es nicht in Schwaden hingelegt wird. Wir kommen auf die Art der Gewinnung gleich noch zurück. Die Bezeichnung „Schwaden" kennen wir auch noch in anderer Bedeutung, der Nebel lagert sich in „dichten Schwaden", ferner werden giftige und gefährliche Gase in Bergwerken als „Schwaden" bezeichnet. Auch hier dürfte ein Zusammenhang mit dem Namen des Grases kaum ausfindig zu machen sein. Nach Grimm[5]) stammt der Name des Grases aus einer slavischen Sprache. Nach Pieper[6]) soll er mit dem indischen swâdu (= süß) zusammenhängen. — Besonders interessant ist die Gruppe von Namen, die das Gras sämtlich als „Manna" bezeichnen. Als „Manna" bezeichnet man ursprünglich das, was in der Sinaiwüste nach der Überlieferung vom Himmel fiel und wovon die auf der Flucht aus Ägypten begriffenen Juden sich ernährten. Diese Manna war von süßem Geschmack und bildete Körner, die denen des Korianders ähnlich waren. Man hält sie für eine süße Ausscheidung einer Schildlaus, welche auf der Tamarix gallica var. mannifera Ehrenberg lebt. Charakteristisch ist hiernach, daß die Manna süß schmeckt, daß sie vom Himmel fällt oder, besser gesagt, daß sie plötzlich ohne erkennbare Ursache da ist und daß sie Körner bildet. Man hat dann später die Bezeichnung Manna auf eine große Menge verschiedener Stoffe übertragen, auf die die genannten Merkmale mehr oder weniger zutreffen, so besonders auf die der echten Manna ähnlichen süßen Ausschwitzungen von Pflanzen bezw. Tieren in Vorderasien, für die neben dem süßen Geschmack besonders zutrifft, daß sie ohne Zutun des Menschen und ohne sonstige dem Laien erkennbare Ursache plötzlich da sind. Außer pflanzlichen Produkten spielen hier auch tierische, besonders Ausscheidungen von Blattläusen, die unserem Meltau entsprechen, eine Rolle. Einen Schritt weiter entfernt man sich, indem man die Bezeichnung auf den jetzt am meisten so bezeichneten Stoff, die Eschenmanna, die nach künstlichen Einschnitten in den Stamm der Mannaesche gewonnen wird, überträgt. Indessen ist hier der Zusammenhang noch deutlich erkennbar, da auch an der Mannaesche die süße Ausscheidung gelegentlich ohne absichtliche Einschnitte entsteht. Der Begriff des Körnigen geht bei diesen Bezeichnungen vielfach verloren. Dagegen bleibt er

[1]) Ascherson und Graebner, Synopsis der mitteleuropäischen Flora. 1898—1902, 2, I. Abt., 447.

[2]) Wohl eigentlich „Schwadengrütze".

[3]) Um Frankfurt a. O. wurde die Gewinnung besonders eifrig betrieben.

[4]) Weitere Namen finden sich noch bei Ascherson und Graebner, l. c.

[5]) J. und W. Grimm, Deutsches Wörterbuch. 1899, 9, 2170.

[6]) Volksbotanik 1897, 554.

u. a. allein erhalten bei einer anderen Gruppe von Stoffen, die man als Manna bezeichnet, nämlich bei Harzen (Weihrauch), von denen geringere „kleinkörnige" Sorten Manna hießen (z. B. bei Plinius). Wenn man das Charakteristische der biblischen Manna festhält, so muß man sich fragen, wie es denn kommt, daß die Früchte der Glyceria fluitans so vielfach als Manna bezeichnet werden. Daß der aus ihnen bereitete Brei süßer und angenehmer schmeckt, wie Hirse- und Buchweizenbrei u. a., dürfte keinen genügenden Grund bieten. Ich denke mir, daß der Zusammenhang sich folgendermaßen ergibt: Die reifen Früchte der Glyceria werden des Morgens, bevor der Tau verschwunden ist, mit Sieben abgestreift, dann getrocknet und von den Schalen und Spelzen befreit. Von Wichtigkeit ist es, daß der Tau bei der Einsammlung eine erhebliche Rolle spielt und er wird bei der Vergleichung mit Manna ins Gewicht gefallen sein. Da man glaubte, daß die Manna wie der Tau vom Himmel falle, so lag es nahe, anzunehmen, daß auch das, was man von dem Grase abstreifte, wie der Tau vom Himmel gefallen war. Dazu kam dann auch noch der verhältnismäßig süße Geschmack und auch die Körnerform. Natürlich konnte dieser Vergleich mit Manna nur von Leuten ausgehen, die dies Vorkommen und die Einsammlung nicht aus eigener Erfahrung kannten, oder vom Schwaden nur gehört hatten.

Diese Unklarheit tritt uns sehr deutlich entgegen bei Luther[1]), der vom Schwaden sagt: „Ich halts gewiß bei mir dafür und glaube, daß Schwaden Himmelbrot sei; so ekel (zart, empfindlich) ists, wenn man mit einem Finger davon nascht, so ists verdorben. Schwaden sammlet man frühe, wenn der Tau fällt, in einem Siebe, wächset nicht, sondern kömmt vom Tau, alsbald als die Sonne aufgegangen ist, zerschmelzt und zergehet. Die Ärzte heißens Manna." Immerhin muß man erstaunt sein, daß Luther, auf dem Lande geboren und sonst mit offenem Auge unbefangen um sich schauend, diese tatsächlich richtig beobachtete Einsammlung so abenteuerlich deutet. Es seien ein paar andere alte Nachrichten beigefügt, von denen besonders die zweite sehr korrekt ist.

Bei dem Pariser Drogisten Pierre Pomet[2]) finden wir folgendes: „Der sehr gelehrte Jesuit, Cornelius a Lapide, gedenket in seinem Commentar über das II. Buch Mose, daß er in Polen kleine Körner, als wie Hirsekörner gesehen, welche ein wenig länglicht und röthlicht und bey heitern Nächten im Heu- und Brachmonat zu fallen pflegten: Daß er auch ein Brey oder Mus davon gegessen habe, der eben also geschmecket, ob wäre er von Heidekorn (Buchweizen) gemacht gewesen. Welches gleichfalls einer von meinen guten Freunden bekräftiget, der sich geraume Zeit in Polen und sonderlich gegen Schlesien zu aufgehalten, woselbst dieser Thau in großer Menge fällt." Sehr korrekt berichtet der italienische Botaniker Boccone[3]): „Es hat mir der Hochgelehrte Herr Thomas Thorm aus Dännemarck im Jahre 1691 in Rom erzeblet, daß in Preußen nahe bei Dantzig alle Jahre im Monat Julio von dem 25. biß zum 30. dieses Monats eine Art Tau falle, welchen das Volck daselbst improprie eine Mannam nennte, welche als große Tröpfchen über dem Grase, das 2 Fuß hoch von der Erden stehe, klebte. Diesen nun zubekommen schlugen die Bauern mit einem Siebe an den Stengel der Pflantzen, an welchen der Tau klebte, frühe vor der Sonnen Aufgang, und sammleten mit diesem Siebe, soviel sie wolten, welches wie zerlassen Draganth oder Leim aussehe. Wenn sie es in großer Quantität kriegen, legen sie es in ein Faß vier Tage lang, und hernach trocknen sie es an der Sonnen, über Leinenen Tüchern, oder gelinden Ofen-Feuer, stossen und beutlen es, und wenn es gelbfärbicht worden, verkauffen sie es, wiewohl ganz wolfeil. Es wächst dieses Graß in feuchten und sumpfichten Oerthern, und wenn der Erdboden trocken ist, ist die Pflantze nicht geschickt die Manna zu geben; Es ist aber dieses nichts anderes als

[1]) Tischreden, 3, 15.

[2]) Histoire générale des Drogues 1694. Ich zitiere nach einer deutschen Übersetzung, Leipzig 1717.

[3]) D. Silvii Bocconis Curiöse Anmerkungen über ein und ander natürliche Dinge. Franckfurt und Leipzig 1697, S. 44.

der Samen des Graminis Mannae, vom Bauhino beschrieben. Dieser Samen, sobald er reiff ist und ihn die Sonne bescheint, fället er von sich selbst aus, und kann man ihn also ohne Hülffe des Taues nit bekommen. Das gemeine Volk speiset diese Mannam wie unsere Bauern in Italien den Brey der Bohnen, kochen sie in Milch oder Fleisch-Suppe; Und drey Metzen Manna sättigen 5 bis 6 Personen, und ist eine Speise, so nicht weniger den erwachsenen Leuthen als Kindern angenehm ist. Eine andere Art Manna, die der jetzt erzählten nicht ungleich, ist eine Speise bey den Ungarn gebräuchlich zwischen der Teys und Tokay, und wird gemeiniglich genannt Manna caccia und Hermata chassa. Und sagen sie, daß, wenn man diese Mannam koche, und mit einem eisernen Instrument oder Löffel rühre, sie niemahlen gut oder gar werde. Der Herr Graf Commendator Solari, Obrister über ein Kayserl. Regiment, so viel Feldzüge in Ungarn gethan; Und der Herr General Sici, Obrister Lieutenant von Baden bekräfftigen mir dasjenige, welches obgenannter Herr D. Thomas Thorm berichtet."

Wie man sieht, sind die Gewährsmänner beider, des Pomet und des Boccone der Meinung, es handle sich um etwas, was vom Himmel auf das Gras herabfalle, und also darin der Manna analog ist, wogegen der Botaniker Boccone sich klar darüber ist, daß es sich um den Samen des Grases handelt. Ob nun Bauhin's Gramen Mannae Glyceria oder Panicum ist, kann ich nicht sagen, mir liegt die Historia plantarum universalis von Bauhin und Cherler[1]) vor, in der beide Pflanzen vollständig durcheinander gehen, was aber bei Leuten, die sie nicht gesehen hatten, sondern nur vom Hörensagen kannten, nicht wundernehmen kann. Ob die Nachrichten aus Ungarn sich auf unsere Pflanze oder auf Panicum beziehen, ist auch nicht zu bestimmen; jedenfalls weist Ascherson nach, daß Panicum in Ungarn gebaut, daß aber auch Glyceria benutzt wurde. Noch ein Wort zu der Angabe, daß der Schwaden ein gewöhnliches und vom Volk gebrauchtes Nahrungsmittel sei. Das gilt sicher nicht für das ganze Benutzungsgebiet. Ernsting[2]) sagt von der „Manna decorticata Mannagrütze, Meltau": „Neumann nennt solche Bauernmanna, zum Unterschied der anderen rechten Manna. Allein es ist nicht hinlänglich und zu allgemein, denn die Mannagrütze wird gewiß nicht von den Bauern, sondern meistens von den vornehmen Leuten und Herren gegessen, obgleich etliche Bauern, so solche bauen, sich auch wohl deren zu Speise bedienen. Hier und an vielen anderen Orten weis kein Bauer etwas davon."

Die Verbreitung des Gebrauches umfaßt nach Ascherson und Graebner das ungarische Tiefland, den östlichen Teil der nördlichen Ebene bis Brandenburg (besonders um Frankfurt a. O.) und Pommern. Hier ist es besonders das Dorf Ruschitz Kreis Stolp, wo der Schwaden gesammelt wird. Offenbar auf dasselbe Dorf bezieht sich folgende Angabe von Pieper[3]): „Die Bewohner des in der Kassubei an der Leba gelegenen Dorfes Ruschitz erhielten vor vielen Jahren von der Gutsherrschaft Land überwiesen unter der Bedingung, jährlich eine gewisse Menge Schwadengrütze, die damals häufig in der Umgegend wuchs, als Zins zu geben. Mit der Zeit ist der Schwingel aber dort verschwunden und die Leute müssen nun meilenweit wandern. um ihre Abgabe zusammenzubringen." Für die Provinz Brandenburg kann ich als Ort, wo der Schwaden gesammelt wird, das Dorf Warnau bei Sandau (Kreis Jerichow II), von wo unser Muster stammt, anführen, das westlicher wie das von Ascherson und Graebner genannte Ziebingen bei Frankfurt a./O. liegt. Immerhin liegt dieses ganze Gebiet noch östlich der Elbe. Daß es früher darüber hinaus reichte, geht aus der von Ascherson mitgeteilten Angabe bei Beckmann (Hist. Beschr. d. Kur- und Mark-Brandenburg 1751.) hervor, nach der es „sonderlich beim Dorfe Buch in der Altmark", also westlich der Elbe, gesammelt wurde. Der eine von uns (H) hat den Brei aus der Mannagrütze in seiner Jugend in Tangermünde, ebenfalls in der Altmark und eine Stunde von Buch entfernt, gegessen. Daß der Gebrauch in

---

[1]) 1651, 2, 444, Kap. 41.

[2]) Arthur Conrad Ernsting, Des vollkommenen und allezeit fertigen Apothekers Lexicon Practico-chymicum etc. Lemgo 1770, 2, 776.

[3]) Pieper, Volksbotanik 1897, 554.

Polen verbreitet war, ist schon angeführt und wir finden auch bei Ascherson dahingehende Mitteilungen. Die Körner hatten daher mehrfach den Namen: „Polnische Manna u. s. w.", („Die Einfältigen meinen, es falle im Tau vom Himmel, wie das Manna in der Wüste, es heißt auch Manna Polonicum, weil man ihn anfänglich aus Pohlen gebracht, jetzt aber auch anderswo sammlet. In Polen wird selbige Grütze dem Reis vorgezogen und so vorzüglich zubereitet, daß sie weit und breit versendet wird" Grimm. l. c.). In Rußland, z. B. in Petersburg, wird sie noch heute viel gegessen, wie ebenfalls Ascherson anführt und wie uns noch vor wenigen Wochen eine Dame bestätigte.

Diese Verbreitung macht es mindestens wahrscheinlich, daß der Gebrauch, den Schwaden zu ernten, mit den Slaven nach Westen gewandert ist, da er nirgends über das von ihnen nach der Völkerwanderung eingenommene Gebiet hinausgeht und sich nach Osten offenbar verdichtet. Bei dem wenig entwickelten Ackerbau derselben, die nur den hölzernen Hakenpflug (uncus) anstatt des deutschen eisernen Pfluges (aratrum) verwendeten, lag es nahe, daß sie die wildwachsende Flora möglichst nutzbar zu machen suchten und ebenso ist es auch klar, daß der Schwaden vor dem rationell gewonnenen Getreide allmählich das Feld räumen mußte.

Die früheste Nachricht findet Ascherson bei Valerius Cordus in dessen Bearbeitung des Dioscurides[1]). Cordus ist in Erfurt geboren und hat in Wittenberg studiert und doziert, er kannte die Pflanze offenbar aus eigener Anschauung. Ascherson weist darauf hin, daß er sie mit der Oryza des Dioscurides zu identifizieren suchte. Jedenfalls hatte sie damals schon auch sonst die Aufmerksamkeit gelehrter Kreise erregt, darauf deutet hin, daß er sagt: „Hi autem vehementer errant, qui Schwaden Sesamum esse putant."

Wir machen auf eine erheblich ältere Stelle aufmerksam, die sich vielleicht auf Glyceria bezieht: Albertus Magnus[2]) sagt: „Gramen autem communior est planta, quae colitur in agro compascuo, et quae melius et conveniens est nutrimentum animalium, eo quod gustu dulcis est planta haec, et habet quandam cum grano bladi (Getreide) similitudinem naturalem. Propter quod etiam graminibus jam habentibus spicas et semina, quidam colligunt ipsa semina et fit ex eis satis conveniens pastus hominis."

Jessen deutet diese Pflanze auf Glyceria fluitans und das ist ganz erklärlich, denn damals (1867) hatte Ascherson noch nicht die Aufmerksamkeit auf Panicum sanguinale gelenkt. Daß eines von beiden gemeint ist, scheint zweifellos; welches, das dürfte kaum zu entscheiden sein, vielleicht spricht sogar die größere Wahrscheinlichkeit für Panicum, da von einer Kultur der Pflanze die Rede ist.

Endlich ist das Mannagras sogar in die Pharmazie gelangt: Die preußische Arzneitaxe von 1704 hat „Manna Polonica, Schwaden", ein Lot kostet 6 Pfennige", Ernsting, der oben schon erwähnt wurde, führt sie auf als „Manna excorticata, Mannagrütze, Meltau."

Die nach Jourdans Pharmacopée universelle bearbeitete Pharmacopaea universalis (Weimar 1832) II S. 644 hat: „Semen Graminis Mannae" und fügt hinzu: „er ist erweichend analeptisch; mehr Nahrungs- als Heilmittel."

Die schon oben erwähnte aus dem Dorf Warnau stammende Probe haben wir analysiert; die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

Wasser	Eiweiß	Fett	Stärke und Zucker	Rohfaser	Asche
13,54	9,69	0,43	75,06	0,21	0,61 %

Der außerordentlich niedrige Gehalt an Rohfaser erklärt sich, wenn wir die Ware näher ansehen und mikroskopisch untersuchen. Sie besteht ausschließlich aus dem

[1]) Nach Ascherson 1543 erschienen, nach Meyer (Gesch. d. Botanik IV. S. 318) erst 1549.

[2]) Alberti Magni de vegetabilibus libri VII. ed. Jessen. Berolini 1867. Lib. VII. 111.

Endosperm, dasselbe ist von langovaler bis walzenförmiger Gestalt (Fig. 12, 1), auf der einen Seite gewölbt, auf der anderen flach oder wenig eingebuchtet, so daß der Querschnitt nierenförmig sein kann (Fig. 12, 2). Am einen Ende befindet sich eine unregelmäßige Höhlung, in der sich der Keimling befunden hat. Das einzelne Korn ist durchschnittlich 2,5 mm lang, weißlich, halb durchscheinend. Im ganzen hat die Ware einen schwach rötlichen Farbenton. Sie besteht ausschließlich aus dünnwandigem, stärkeführendem Parenchym. Die Körner der Stärke sind zusammengesetzt, ähnlich denen des Hafers, durchschnittlich 21 μ groß (Fig. 12, 3). Die Teilkörnchen messen 2,1--7,3 μ, sie sind meist kantig und lassen in der Mitte häufig einen rundiichen oder etwas gestreckten Nabel erkennen (Fig. 12, 4).

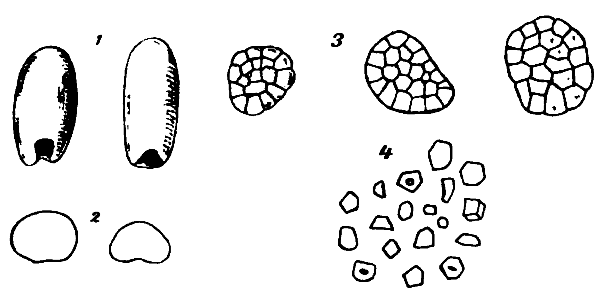


Fig. 12.

Zum Borsäure-Nachweis.

Von

Dr. **O. v. Spindler** in Zürich.

Das Interesse am Nachweise der Borsäure scheint in letzter Zeit außerordentlich zugenommen zu haben, während lange Jahre hindurch nur verhältnismäßig spärliche Angaben kritischer Natur über die gebräuchlichen Reaktionen auf diesen Körper in der Literatur zu finden waren. Vor einiger Zeit habe ich eine Arbeit über den qualitativen und quantitativen Nachweis der Borsäure veröffentlicht[1]), welche sich hauptsächlich mit dem Methylalkohol-Verfahren beschäftigt und demselben Bedürfnisse nach Klarheit über diesen Gegenstand entsprang, welchem verschiedene andere fast gleichzeitige Veröffentlichungen von anderer Seite Ausdruck geben.

Zwei neuerdings in dieser Zeitschrift erschienene Arbeiten von A. Goske[2]) und O. Mezger[3]) veranlassen mich, mit einigen Worten auf meine Befunde zurückzukommen.

A. Goske ändert die Kurkuma-Reaktion in der Weise ab, daß er die Flüssigkeit in Streifen Kurkumapapier durch Kapillarität in die Höhe steigen läßt und so an der Grenze der Durchfeuchtung eine Zone erhält, welche die Reaktion in verstärkter Form zur Anschauung bringt. Dieser Gedanke erscheint im Prinzip ausgezeichnet, es wäre aber auch wünschenswert, zu wissen, ob und in welchem Maße die Gegenwart anderer Körper in diesem Falle die Reaktion beeinflussen kann. Von

[1]) Chem.-Ztg. 1905, **29**, 566.
[2]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 242.
[3]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 243.

besonderer Bedeutung erscheint der Umstand, daß Goske die Beobachtung Hebebrand's betreffend den Borsäuregehalt zahlreicher Kochsalzproben bestätigen kann.

O. Mezger kommt im allgemeinen zu denselben Ergebnissen wie ich, sowohl was die Ausführung wie die Empfindlichkeit des Methylalkohol-Verfahrens anbetrifft; er kommt aber zu dem Schlusse, daß es in jedem Falle vorzuziehen sei, eine möglichst vollständige Veresterung der Borsäure herbeizuführen, weil dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht und das Ergebnis sicherer werde. Zu diesem Zwecke läßt er die Substanz mit Natriumkarbonat veraschen und unterwirft den Rückstand mit Methylalkohol der Veresterung bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.

Dieses Verfahren hat Mezger sehr gute Ergebnisse geliefert; es ist aber theoretisch nicht einwandfrei.

Ich habe in meiner Veröffentlichung darauf hingewiesen, daß Äthyl- und Methylchlorid, welche ebenfalls die Flamme grün färben, Veranlassung zu Irrtümern geben können. Fast alle Aschen aber und vor allem Wurstaschen enthalten große Mengen Natriumchlorid und es ist sehr wohl denkbar, daß sich gerade unter den von Mezger angegebenen Bedingungen Chlormethyl bilden könnte. Solche selbst entfernte Möglichkeiten aber sind jedenfalls grundsätzlich auszuschalten, solange der Verlauf der Reaktionen im einen oder anderen Sinne nicht vollständig kontrollierbar ist.

Auf einen anderen Punkt wurde ich von Herrn Professor Kreis in Basel aufmerksam gemacht, der eine von mir früher gemachte Beobachtung erklärt. Ich fand wiederholt in der Asche von fetthaltigen Körpern merklich weniger Borsäure als ich dem betreffenden Körper zugesetzt hatte und schrieb dies noch nicht auffindbaren Mängeln des Titrationsverfahrens zu. Herr Professor Kreis jedoch hat beobachtet, daß fetthaltige Substanzen bei Gegenwart von Borsäure grün brennen, d. h. daß Borsäure sich verflüchtigt, vielleicht in Glycerinverbindung. Bestätigt sich diese Beobachtung allgemein, so würde das Veraschen derartigen Materials zum Nachweise kleiner Mengen Borsäure überhaupt erst nach der Entfettung zulässig sein.

Die höchste Empfindlichkeit des Methylalkohol-Verfahrens wird auch meiner Ansicht nach durch möglichste Veresterung der Borsäure erzielt. Ich habe selbst bereits vorgeschlagen, den mit der zu prüfenden Substanz versetzten Methylalkohol zu erwärmen, den Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure aber absichtlich wegen der möglichen Bildung von Chlormethyl vermieden.

Meine Bemerkungen über die Möglichkeit der Verflüchtigung von Borsäure mit dem Methylalkohol ohne Veresterung waren rein theoretischer Natur und geben übrigens deutlich meine Ansicht zu erkennen, daß wahrscheinlich Ester neben nicht veresterter Borsäure sich verflüchtigt. Wie der Vorgang wirklich verläuft, ist zunächst ohne ganz eingehende Untersuchungen nicht zu entscheiden, auch für den in Rede stehenden Gegenstand von untergeordneter Bedeutung.

Eines dagegen ist zu überlegen, ob nämlich die höchsterreichbare Empfindlichkeit der Reaktion insbesondere für den Nahrungsmittelchemiker nötig oder auch nur wünschenswert ist.

A. Goske und A. Hebebrand finden in zahlreichen Kochsalzproben Borsäure in verhältnismäßig beträchtlichen Mengen. Damit würde der qualitative Nachweis kleinster Mengen Borsäure in gesalzenen Nahrungsmitteln jede Bedeutung verlieren und erst die quantitative Bestimmung Anhaltspunkte über die Zulässigkeit einer gefundenen Menge Borsäure geben. Undenkbar wäre es daher nicht, durch einen zu

bestimmenden Wassergehalt des Methylalkohols die Empfindlichkeit der Reaktion auf einen bestimmten Grad herabzudrücken.

Ich habe mittels des von mir vorgeschlagenen Verfahrens 1 mg Borsäure in 10 g Wurst scharf und leicht nachgewiesen, indem ich die Substanz mit 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) zerrieb und direkt in den Methylalkohol warf, durch welchen ich Leuchtgas streichen ließ. Es ist dies eine Empfindlichkeit, die in Anbetracht der oben erwähnten Tatsachen weit mehr als genügend ist, dabei aber das zeitraubende und Verluste ermöglichende Veraschen umgeht. Sogar $^1/_{10}$ mg gab noch unter den gleichen Bedingungen eine schwache Reaktion, ein Beweis, daß das von mir vorgeschlagene Verfahren auch hinsichtlich seiner Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Auch habe ich auf Grund von ausführlichen Versuchen die Menge der anzuwendenden Fleischproben auf höchstens etwa 10 g festgesetzt, um nicht unnötig Wasser zuzuführen.

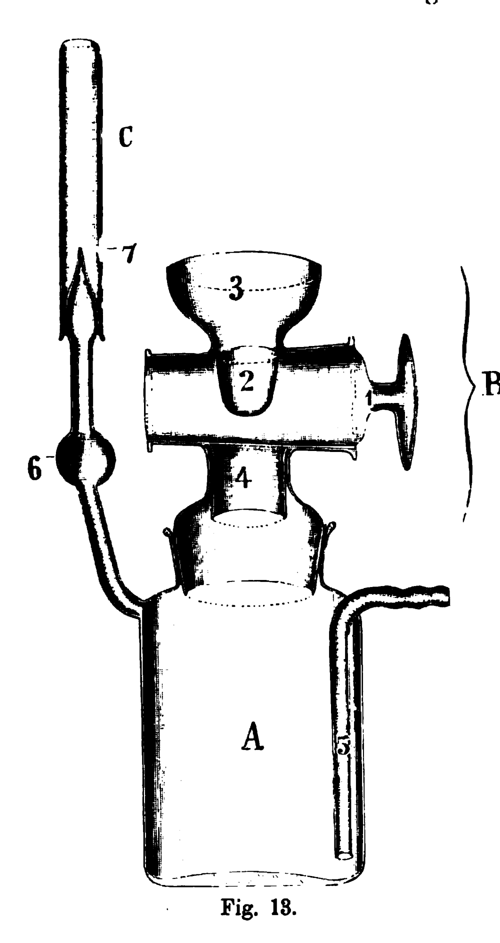


Fig. 13.

Die Vermischung der in Wurst vorhandenen Feuchtigkeit mit dem Methylalkohol geht langsam vor sich, das Gewebe hält das Wasser ziemlich fest gebunden. Die Borsäure dagegen, welche ja nur zum geringsten Teil in Lösung vorhanden sein dürfte, ist als Pulver beigemischt und wird daher sehr rasch gelöst, was daraus hervorgeht, daß die Flammenfärbung bei Gegenwart schon einiger Milligramme fast augenblicklich auftritt.

Ein neuer Apparat zum Borsäure-Nachweis.

Meine längere Zeit währende tägliche Beschäftigung mit der Methylalkohol-Wasserstoff-Methode ließ mich gewisse Nachteile in der gewöhnlichen Art der Ausführung empfinden, denen durch Vereinfachung der Apparatur abzuhelfen war. Daß der Wasserstoff entbehrlich ist und durch Leuchtgas ersetzt werden kann, ist schon früher von mir erwähnt und auch Rose hat schon in seiner ersten Veröffentlichung darauf hingewiesen. Die Leuchtgasflamme ist aber beim Ausströmen selbst aus feiner Öffnung häufig noch leuchtend und es wird dadurch notwendig, das Gas in einen Porzellanbrenner zu leiten. Ein Metallbrenner ist unbrauchbar, weil die Messingröhre des gewöhnlichen Bunsenbrenners eine Kupferflamme geben kann. Aber auch der Porzellanbrenner hat den Nachteil, daß der sich in dem Schlauch und der Düse kondensierende Methylalkohol ein Zucken der Flamme verursacht und dadurch die Beobachtung erschwert. Die Einführung der Substanz selbst konnte ebenfalls vereinfacht werden durch eine mechanisch wirkende Einfüll-Vorrich-

tung. Aus diesen Vereinfachungsbestrebungen ist der vorstehend abgebildete Apparat (Fig. 13) hervorgegangen, welcher die erwähnten Mängel ausschaltet und noch den weiteren Vorteil bietet, daß infolge der mechanischen Handhabung selbst Nichtchemiker die Reaktion ausführen können, was in vielen Fällen erwünscht sein dürfte, wie z. B. bei der Grenzkontrolle von Fleischwaren durch Zollbeamte.

Es waren bei Konstruktion des Apparates mehrere Punkte zu beachten:

1. Der Apparat muß ein einheitliches Ganzes darstellen;

2. er muß leicht zu handhaben sein;

3. das Eintreten der Reaktion muß genau und in objektiver Weise beobachtet werden können;

4. der Apparat muß leicht zu reinigen sein.

Diese Bedingungen sind bei meinem Apparat erfüllt.

Beschreibung: Der Apparat besteht aus drei Teilen:

1. Einem cylindrischen Glasgefäß A mit Gas-Zu- und Ableitungsrohr; das Zuleitungsrohr (5) geht bis fast auf den Boden des Glasgefäßes, das Ableitungsrohr sitzt auf der Brust desselben auf, besitzt eine eingeblasene Kugel (6) zur Ansammlung mitgerissener Flüssigkeitsteilchen und ist gegen das Ende hin verdickt, um alsdann in eine feine Spitze auszumünden.

2. Dem auf A aufgeschliffenen Deckel B mit Küvettenhahn (1) und Trichter (3).

3. Einem Porzellan-Brennerrohr C, auf der Verdickung des Gasableitungsrohres aufsitzend.

Handhabung des Apparates: Man bringt in die cylindrische Flasche etwa 50 ccm Methylalkohol von mindestens 98 %[1]) (spez. Gewicht 0,8000—0,8020), verbindet das Gaszuleitungsrohr (5) mit dem Gummischlauch der Gasleitung, nachdem man den Deckel und das Porzellanrohr aufgesetzt hat. Man läßt das Gas kurze Zeit durch das Gefäß strömen, um die Luft aus demselben zu verdrängen, ehe man es an dem Brennerrohr anzündet. Man beobachtet nun die Flamme und reguliert, wenn nötig, Gas- und Luftzufuhr so, daß eine ruhig brennende (sogen. farblose) Flamme erzielt wird.

Nun wird die mit wenigen Tropfen verdünnter (1 + 4) Schwefelsäure leicht angesäuerte Substanz[2]) in den Trichter (3) des Küvettenhahnes gegeben, eventuell zusammen mit etwas Methylalkohol, und durch Drehen des Hahnes in das untere Gefäß befördert. Ist Borsäure zugegen, so wird die Flamme nach einigen Sekunden die charakteristische grüne Färbung zeigen. Bedeutend empfindlicher wird die Reaktion, wenn man das Gefäß in ein Wasserbad von etwa 65° stellt. Die kleinsten Spuren Borsäure erzeugen alsdann eine scharf sichtbare grüne Flamme.

Die Beobachtung findet am besten in einem dunkelen Zimmer oder gegen schwarzes Glanzpapier statt.

Diese Art der Ausführung der Reaktion mittels des Apparates bietet folgende großen Vorteile:

1. Vor Ausführung der eigentlichen Reaktion beobachtet man die Farblosigkeit der Flamme.

2. Das Öffnen des Apparates zwecks Einführung der Substanz wird unnötig; hierdurch wird es auch möglich:

3. Den Übergang der farblosen in die gefärbte Flamme zu beobachten.

---

[1]) Bei Anwendung geringerer Stärke wird die Reaktion ungleich weniger empfindlich: Vergl. Chem.-Ztg. 1905, 29, 566.

[2]) Vergl. Chem.-Ztg. 1905, 29, 566.

4. Man vermeidet durch den Küvettenhahn unnötige Verluste an Borsäure, welche beim zweiten Verdrängen der Luft nach dem Öffnen des Apparates zwecks Einführung der Substanz eintreten könnten.

5. Durch Einführung des Bunsenbrenners aus Porzellan fällt jeder Einwand gegen die Anwendung von Leuchtgas fort und durch Anbringung des Brennerrohres direkt auf der Flasche wird die Apparatur ganz bedeutend vereinfacht.

6. Bei Anwendung von Leuchtgas vermeidet man alle die Nachteile des Wasserstoffentwickelungs-Apparates, wie unregelmäßiges Funktionieren, größere Explosionsgefahr u. s. w.

So, wie vorhergehend beschrieben, dürfte sich die Anwendung des Apparates im chemischen Laboratorium sowie überall da gestalten, wo Gasleitung oder ein Wasserstoffentwickelungs-Apparat vorhanden ist. Nicht überall aber finden sich letztere und für diesen Fall kann die Handhabung etwas geändert werden, zumal wenn man nicht wieder den Wasserstoff-Apparat einführen will. Man braucht nämlich nur mittels Kautschukbläsers Luft in den Apparat zu blasen und nach Fortnahme des Brennerrohres die Spitze des Glasrohres einer Spiritusflamme zu nähern, die dann entstehende Stichflamme wird ebenfalls bei Gegenwart von Borsäure grün gefärbt sein.

Letztere Verwendungsweise würde besonders bei Zollämtern angezeigt erscheinen, welche kein Gas haben.

Beim Durchblasen von Luft versäume man nicht, den Deckel der Flasche festzuhalten oder festzubinden, da der Druck denselben sonst herauswerfen könnte.

Der oben beschriebene Apparat ist verwendbar zum Nachweise von Borsäure hauptsächlich in festen Substanzen wie Wurst und Fleischwaren, Aschen etc.; in Flüssigkeiten nur insoweit, als diese nur geringe Mengen Wasser einführen. Welchen Einfluß überhaupt andere Flüssigkeiten auf die Empfindlichkeit der Reaktion ausüben, bin ich augenblicklich leider nicht in der Lage zu studieren; dieser Punkt dürfte aber zahlreiche Fachgenossen interessieren.

Angefertigt und verkauft wird der durch D.R.G.M. geschützte Apparat von der Firma Auer & Cie. in Zürich, Sihlquai 131.

Referate.

Milch und Käse.

G. Fingerling: Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion. (Inaug.-Dissert. Göttingen 1904. 95 Seiten.) — Durch die grundlegenden Arbeiten des russischen Physiologen J. P. Pawlow und seiner Schüler haben die früher sich widersprechenden Ansichten der Physiologen über die Funktionen der Verdauungsdrüsen eine Klärung erfahren. Man ist zu der Erkenntnis gelangt, daß der Effekt der Fütterung sich durch Nervenbahnen den Magendrüsen überträgt und daß die Bestandteile der Nahrungs- und Futtermittel durch einen reflektorischen Reiz der Schleimhaut das Nervensystem beeinflußen und als Reizstoffe wirken. Bezüglich der Milchdrüsensekretion dagegen ist die Wissenschaft bis heute noch im unklaren, sowohl bezüglich der Bildung des Sekrets als auch besonders in Hinsicht auf die Faktoren, welche die Milchdrüsentätigkeit beeinflußen. Während manche Forscher den Standpunkt vertreten, daß die Nahrung ohne Einfluß auf die

Zusammensetzung der Milch sei, und nur die Individualität, Rasse und das Laktationsstadium als für die Milchabsonderung maßgebende Faktoren anerkennen, sprechen andererseits viele Tatsachen dafür, daß auch die Art und Zusammensetzung der Nahrung bis zu einem gewissen Grade in der Beschaffenheit der Milch zum Ausdruck kommen. Bestimmten Futtermitteln scheint ein besonderer Einfluß auf Beschaffenheit und Menge der Milch zuzukommen, welcher auf die anregende Wirkung auf die Tätigkeit der Milchdrüse zurückzuführen ist. Der Verf. bespricht die Literatur über den Einfluß der Innervation auf die Milchdrüsentätigkeit und die Ergebnisse der hauptsächlichsten Arbeiten über die Wirkung bestimmter Futtermittel und Reizstoffe auf die Menge und Beschaffenheit der Milch. Daß eine solche Wirkung tatsächlich stattfindet, zeigen auch die neuen Arbeiten des Verf.'s. Er hat seinen Versuchstieren (Schaf, Ziege) teils ein reizloses Futter (Stroh, Strohstoff, Troponabfälle, Stärke, Öl), teils dasselbe mit Zusatz von Malzkeimen, Fenchel, Bockshorn und Heudestillat gegeben und ferner Versuche über die Wirkungsweise von Reizstoffen bei beregnetem und unberegnetem Heu angestellt. Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten sei das Nachstehende hervorgehoben: 1. Reizstoffe beeinflussen unter Umständen wesentlich die Menge und die Zusammensetzung der Milch. Wie diese Wirkung zustande kommt, läßt sich vorläufig nicht feststellen; auf eine höhere Verdaulichkeit ist sie nach früheren Untersuchungen des Verf.'s (Journ. Landwirtsch. **52**, 145) nicht zurückzuführen. 2. Die Wirkung der Reizstoffe äußert sich neben der erhöhten Absonderung besonders in einer Steigerung des Fettgehaltes der Trockensubstanz. 3. Bockshorn erwies sich als wirkungslos. 4. Eine Beigabe von Fenchel zu beregnetem Heu übt eine anregende Wirkung auf die Milchdrüse aus, während bei normalem Futter eine Beigabe von Reizstoffen als überflüssig erscheint. Die Anwendung von Reizstoffen kann demnach nur bei abnormem Futter für die Praxis in Frage kommen. 5. Vor der Anwendung der sogenannten Milch- und Mastviehpulver ist zu warnen. (Vergl. **Z** 1904, **8**, 565). *A. Hebebrand.*

E. F. Pernot: Büchsenkäse (Experim. Station Record, Washington 1904, **16**, 94—95). — Zur Herstellung von Büchsenkäse (canning cheese) wird frische Milch mit Reinkulturen geimpft und, wie bei der Herstellung von Cheddarkäse üblich, weiter verarbeitet. Der gesalzene Quark wird dann entweder direkt in gut gereinigte und innen mit Paraffin überzogene Zinnbüchsen gebracht und gepreßt, oder vorher in Formen gepreßt und dann in die Büchsen von gleicher Größe übertragen, welche nach dem Füllen luftdicht verschlossen werden. Die Versuche des Verf.'s ergaben, daß die so hergestellten Käse nach der Reifung von sehr guter Beschaffenheit waren. Sie zeigten keine Rinde, keinen Schimmel und keinen Verlust durch Verdampfen des Wassers. Selbst ein Jahr alter Büchsenkäse hatte keinen unangenehmen Geschmack. Das Temperatur-Optimum für die Reifung scheint bei 15,5° zu liegen. Wurden die Büchsen in Räume gebracht, die zeitweilig einer Temperatur von 27—36° ausgesetzt waren, fand Zersetzung der in den verschiedenen Stadien der Reifung befindlichen Käse statt. Der zur Verproviantierung von Schiffen bestimmte Käse muß daher gut ausgereift sein. — Die Versuche des Verf.'s mit Reinkulturen ergaben, daß es praktisch durchführbar ist, den Geschmack der Käse auf diese Weise zu beeinflussen. *A. Hebebrand.*

R. Wahl: Hat die Fütterung mit Brauereitrebern Einfluß auf die Qualität der Milchereiprodukte. (Americ. Brewers Review 1904, Sonderabdruck vom 1. November 1904.) — Die großen Mengen von Brauereitrebern verleihen der Frage des Wertes dieses Produktes als Futter für Milchkühe hohe Wichtigkeit. Wären die Brauereitreber ausschließlich im trockenen Zustande benutzt worden, so würde wahrscheinlich nie eine Einwendung gegen dieselben als Futter für Milchkühe erhoben worden sein. Bei den nassen Trebern tritt sehr rasch Säuerung auf und zwar in erster Linie durch Bildung von Milchsäure. Dieselbe soll eine günstige

Einwirkung auf die Verdauungstätigkeit der Kühe ausüben. Im weiteren Verlauf der Gärung tritt Buttersäure auf und zum Schluß veranlassen Fäulnisbakterien unter Bildung von Ammoniak das Faulen der Trebern. Aber selbst in diesem Zustande verfüttert, soll nach den Experimenten der New-Yorker Landwirtschaftlichen Versuchsstation in der Milch eine Verschlechterung in bezug auf Geschmack, Geruch und Haltbarkeit nicht nachzuweisen gewesen sein. Wenn die nassen Treber ohne Verzug getrocknet werden, enthalten sie sehr wenig Milchsäure. Es kann daher die Frage aufgeworfen werden, ob das Trocknen den Wert der Treber verringert. In der New-Jerseyer Landwirtschaftlichen Versuchsstation wurden deshalb vergleichende Versuche des Futterwertes der nassen und der getrockneten Treber angestellt. Dieselben ergaben, daß die Verdaulichkeit des Futters durch das Trocknen nur ein wenig vermindert wird. Der Vorzug der getrockneten Treber liegt darin, daß sie sich eine beliebige Zeit halten, ohne sich zu verschlechtern. Im ganzen genommen kann man vom theoretischen und praktischen Standpunkt sagen, daß die Brauereitreber an milcherzeugenden Eigenschaften jedem anderen Futter gleich, wenn nicht überlegen sind und daß sie gesund und nahrhaft und zu gleicher Zeit das billigste Futter sind.

J. Brand.

v. Soxhlet: Kuhmilch als Säuglingsnahrung. (Münch. med. Wochenschrift 1903, **50**, 2051—2052). — Die Frauenmilch enthält nach den Untersuchungen von Camerer und Söldner vom 20. Tage nach der Geburt ab 0,89 % Eiweißstoffe, 3,47 % Fett, 6,7 % Milchzucker, 0,20 % Asche (1 l = 633 Kal.). Dagegen enthält die Kuhmilch nach König: 3,6 % Eiweißstoffe, 3,6 % Fett, 5 % Milchzucker, 0,7 % Asche (1 l = 687 Kal.). Bei annähernd gleichem Kaloriengehalt enthält die Kuhmilch viermal soviel Eiweiß als die Frauenmilch, fast die gleiche Menge Fett, aber um fast 2 % weniger Milchzucker. Vom Kaloriengehalt der Kuhmilch treffen 21,4 %, von dem der Frauenmilch nur 5,8 % auf das Eiweiß. Von zwei so wesentlich verschiedenen Nahrungsflüssigkeiten, die in gleichen Mengen zugeführt werden müssen, um den Kalorienbedarf des Kindes zu decken, kann man unmöglich die gleiche Wirkung erwarten. Durch Verdünnen mit drei Teilen einer 7 %-igen Milchzuckerlösung würde man aus der Kuhmilch eine Flüssigkeit erhalten, die ebensoviel Eiweiß und Milchzucker enthält, wie die Frauenmilch, aber das wäre dann völlig abgerahmte Frauenmilch mit 0,87 % Fett, die dem menschlichen Säugling gerade so bekommen würde, wie die abgerahmte Kuhmilch dem Kalbe; würde man anstatt mit 7 %-iger Milchzuckerlösung mit Wasser verdünnen, so wäre die Sache noch schlimmer. Nach der vielgebräuchlichen Verdünnung der Kuhmilch mit 1 Teil 6 %-iger Milchzuckerlösung erhält man ein Gemisch, das die Zusammensetzung einer halb eingedickten, abgerahmten Frauenmilch hat, der man noch die Hälfte des Milchzuckers entzogen hat. Abgerahmte und halbentzuckerte Frauenmilch wird dadurch, daß man ihr durch Eindampfen die Hälfte des Wassers entzieht, keine Vollmilch, ebenso wie gewöhnliche Magermilch, auch wenn sie auf die Hälfte eingeengt würde, Magermilch bleibt. Die bisherigen Bemühungen, einen Ersatz für die Muttermilch durch Gemische von Kuhmilch und Milchzuckerlösungen zu bieten, haben zu nichts anderem geführt, als zu einem Ersatz für abgerahmte Frauenmilch. Dem Verlangen, daß Nahrungsgemenge von gleicher Wirkung gleich zusammengesetzt sein müssen, kam man mit den Rahmgemengen näher. Die Vorschläge fallen aber in eine Zeit, in der man die wirkliche Zusammensetzung der Frauenmilch noch nicht kannte. Am nächsten kommt Biedert dem zu Fordernden mit seinem Rahmgemenge No. I für den ersten Lebensmonat, bestehend aus 1 Teil 10 % Fett enthaltendem Rahm und 3 Teilen 2,4 %-iger Michzuckerlösung, ein Gemisch, das immer noch um 1 % Fett und 2 % Milchzucker hinter der Frauenmilch zurückbleibt. Um eine Flüssigkeit zu erhalten, die von der durchschnittlichen Zusammensetzung der Frauenmilch nur dadurch abweicht, daß sie anstatt 0,20 nur 0,173 % Aschenbestandteile enthält, müßte man

273 g eines 12,5 % Fett enthaltenden Rahms mit 55 g Milchzucker und 672 g Wasser mischen. Ein solches Gemisch, dem noch etwa $^1/_4$—$^1/_2$ g Kochsalz auf 1 l zugesetzt werden müsste, hat nicht nur genau die gleiche Zusammensetzung wie die Frauenmilch, sondern es verhält sich hinsichtlich der Gerinnung durch das Labferment des Magens genau so wie diese; es gerinnt dank der starken Verdünnung der Kaseinlösung in feinen Flocken, auch ist das schädlich hohe Säurebindungsvermögen der Kuhmilch auf das der Frauenmilch herabgedrückt. Die bisherigen geringen Erfolge bei der Verwendung von Rahmgemischen sind wohl weniger dem Prinzip als dessen ungeeigneter Durchführung zur Last zu legen. Zunächst wird man noch überall da, wo zuverlässige Gemische dieser Art nicht zu beschaffen sind, auf dem bisher beschrittenen Wege des Fettersatzes durch leicht resorbierbare Kohlehydrate verbleiben müssen, dem je nach der Natur und den Nebenwirkungen des Kohlehydrates engere oder weitere Grenzen gesteckt sind. Man war bisher gewohnt, die Frage des Muttermilchersatzes als eine Eiweißfrage aufzufassen, sie ist aber eine Fettfrage, jedenfalls aber nicht eine Frage der qualitativen, sondern der quantitativen Eiweißzufuhr. Das Brustkind nimmt täglich mit 1 l Milch nur 9 g Eiweiß auf, davon erscheinen nur 4 g in normalen Zuwachs von 25 g, die anderen 5 g werden zersetzt und dienen dem Energiebedarf. Das Kuhmilchkind braucht nicht mehr Eiweiß für einen normalen Zuwachs als ebenfalls 9 g, es werden ihm aber mit der gleichen Kalorienmenge 36 g Eiweiß zugeführt; es muß viermal soviel als das Brustkind an Käsestoff verdauen, der in einer konzentrierteren, fettärmeren Lösung sich ganz anders bei der Verdauung verhält als in einer sehr verdünnten fettreichen. Anfänglich überschätzt, versucht man jetzt, weil die Kuhmilch auch durch Sterilisieren nicht in die anders zusammengesetzte Frauenmilch umgewandelt werden kann, auftretende Mißerfolge, die der künstlichen Ernährung überhaupt oder möglicherweise dem längst angewendeten Kochen der Milch zur Last fallen, dem Sterilisieren zuzuschreiben. Auf diesen letzten Punkt will Verf. noch später eingehend zurückkommen. *Max Müller.*

P. Vieth: Fehlerquellen bei der Milchfettbestimmung. (Bericht des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln 1904, 23.) — Da sich herausgestellt hat, daß das im Handel befindliche sogenannte fettfreie Fließpapier zur Benutzung bei der Milchfettbestimmung nach Adams wesentliche Mengen ätherlöslicher Substanz enthält, werden jetzt Streifen von gewöhnlichem weißem Löschkarton zur Fettbestimmung nach Adams benutzt, die vorher 6 Stunden lang mit Äther ausgezogen wurden. Bei zwei Streifen betrug die ätherlösliche Substanz 0,011 und 0,007 g. — Aus je einem Bogen weißen Filtrierpapieres wurden mit Äther 0,02—0,025 g einer Substanz ausgezogen, die sich als Gemisch eines Harzes und eines blauen Teerfarbstoffes erwies. — Aus zerkleinerten Korkstopfen konnten 4,21 % ätherlösliche Substanz gewonnen werden, die aus einer öligen Masse und aus weißen, nadelförmigen Krystallen bestand. Letztere schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 300° unter Zersetzung. — Verbandwatte, wie sie zum Bedecken der Patronen bei der Ätherextraktion verwendet wird, enthielt 0,73 % ätherlösliche Substanz. *C. Mai.*

Chr. Barthel: Über die Zertrümmerung der Fettkügelchen der Milch. (Rév. Génér. du Lait 1904, 3, 434—440.) — Verf. hat schon in einer früheren Arbeit darauf hingewiesen, daß die zuweilen mangelhafte Entrahmung der Milch und Differenzen in der Fettbestimmung besonders der entrahmten Milch nach den Verfahren von Gottlieb und Adams auf eine Zertrümmerung der Milchfettkügelchen zurückzuführen sind. — Da die Richtigkeit seiner Angaben von Siedel angezweifelt worden ist, so hat er neue Versuche angestellt, bei denen die Zahl der Fettkügelchen in Milch während verschiedener Bewegungen (im Butterfaß, Zerstäuben durch Dampfstrahl u. s. w.) bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Zahl anfangs etwas ab-, dann aber erheblich zunahm und daß der Fettgehalt nach Adams mit der zunehmen-

den Zerteilung der Kügelchen fällt, während er nach Gottlieb gleich bleibt. Auch bei Rinderrassen, deren Fettkügelchen besonders groß oder klein sind, wurde dieselbe Beobachtung gemacht. *A. Spieckermann.*

Ed. v. Freudenreich: Über die Bakterien im Kuheuter und ihre Verteilung in den verschiedenen Partien des Melkens. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 281—290 und 407—427; Rév. Génér. du Lait 1904, **3**, 416—425, 440—448, 462—473 und 492—496.) — Verf. hat das Gemelke einer großen Zahl von Kühen in seinen verschiedenen Teilen auf den Keimgehalt untersucht. Es wurden dabei stets die ersten Teile keimreicher befunden, als die späteren. Sowohl bei den einzelnen Kühen wie bei den einzelnen Zitzen zeigten sich die größten Verschiedenheiten. Die Bakterien des Gemelkes waren vorwiegend Gelatine verflüssigende Kokken-Arten. Daneben kamen auch nicht verflüssigende Kokken-Arten vor. Bacterium lactis acidi wurde in der Milch mancher Kühe überhaupt nicht, dagegen in manchen Zitzen einzelner Kühe in überwiegender Zahl gefunden. Ähnliches wurde betreffs der Streptokokken beobachtet. Von anderen Bakterienarten (Bacterium lactis aërogenes, Proteus, Bacillus subtilis u. a.) wurden nur gelegentlich einzelne Keime gefunden. Bei Verfütterung von Schlempe und Prodigiosus-Kulturen wurden diese in der Milch nicht gefunden. Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß die Infektion des Euters in den meisten Fällen durch den Zitzenkanal von außen und nur in Ausnahmefällen vielleicht von der Blutbahn aus erfolgt. *A. Spieckermann.*

Dombrowsky: Einige Versuche über den Übergang von Riech- und Farbstoffen in die Milch. (Arch. Hyg. 1904, **50**, 183—191.) — Verf. hat durch Fütterungsversuche mit einer Ziege festgestellt, in welcher Weise Farb- und Riechstoffe enthaltende Futtermittel auf die Milch wirken. Es wurden erprobt Isatis tinctoria, Galium Mollugo, Echium vulgare, Melampyrum, gelbe Rüben, Semina anisi, Semina foeniculi, Knoblauch und Alizarin. Semina anisi, S. foeniculi und Knoblauch fraß die Ziege sehr begierig. Die Milch nahm den Geruch dieser Stoffe an. Der Geruch nach Anis und Fenchel war nicht unangenehm und verschwand beim Kochen. Dagegen blieb der Knoblauchgeruch auch nach dem Kochen und Abkühlen über fünfzehn Stunden erhalten und die Milch schmeckte ekelhaft. Eine Farbenveränderung trat in der Milch nur nach der Fütterung mit gelben Rüben und Acid. chrysophanicum med. ein. Doch waren die Veränderungen nur sehr schwach. Farbenveränderungen der Milch durch Futtermittel scheinen also nicht so oft vorzukommen, eher schon Geruchsänderungen. — Durch einige weitere Versuche wurde festgestellt, wie schnell Milch den Geruch des Aufbewahrungsraumes annimmt Es ergab sich, daß der Geruch von Jodoform und Anisöl schnell aufgenommen und lange behalten wird, der nach Karbolsäure, Formalin und Terpentinöl schnell aufgenommen aber auch schnell verloren wird. Chlorgeruch wurde besonders schwach angenommen. *A. Spieckermann.*

G. Bellei: Über eine Spezialreaktion der Milch. (Giorn. Società Ital. Igiene 1904, **26**, 52—56; Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 518.) — Verf. schlägt für die Ausführung der Wasserstoffsuperoxydprobe auf gekochte Milch nach Saul und Carstairs vor, 10 ccm Milch mit 3 Tropfen der 1,5%-igen Ortollösung und 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zu versetzen. Die Reaktion kann auch zum Nachweis von Formalin dienen. In gekochter, mit Kulturen verschiedener Bakterien und Hefen geimpfter Milch gelingt die Reaktion nicht. Nur in Kulturen von Bacterium pyocyaneum und Bacillus icteroides trat nach 30 Minuten Rotfärbung ein, die in frischer Milch schon nach ein bis zwei Minuten sichtbar wird. *A. Spieckermann.*

Julius Stoklasa, F. Cerny, Johann Jelinek, Eugen Simacek und **Eugen Vitek:** Über die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Kuh-

und Frauenmilch (Arch. Hyg. 1904, **50**, 165—181.) — Aus frisch gemolkener Milch wurden durch Alkohol und Äther die Enzyme gefällt. Das sogen. Rohenzym wurde abfiltriert und bei 30—35° in einem keimfreien Luftstrome getrocknet. Von dem trockenen Rohenzym wurden 9—15 g zu jedem Gärversuch verwendet. Die Gärungen wurden an Laktoselösungen ausgeführt. Verff. glauben aus ihren Versuchen schließen zu dürfen, daß die Kuhmilch ein ihr eigentümliches Laktose zu Kohlensäure, Alkohol, Milchsäure vergärendes Enzym enthält. *A. Spieckermann.*

E. Guarini: Keimfreie Milch durch Elektrizität. (Elektrochem. Zeitschr. **11**, 125—127; Chem. Centrbl. 1904, II, 1063.) — Es werden Induktionsströme von hoher Dichte und Spannung verwendet; als Elektroden dienen platinierte Kohlen. Das Lecithin soll bei diesem Verfahren nicht gespalten werden. *A. Spieckermann.*

O. Stenström: Nach Behring mit Formalin behandelte Milch. (Rév. Génér. du Lait 1904, **4**, 49—55.) — Milch einer an Eutertuberkulose leidenden Kuh wurde mit Formalin in Konzentrationen von 1 : 10000, 1 : 5000 und 1 : 1000 versetzt und nach 1 1/2- bis 24-stündiger Einwirkung Meerschweinen injiziert. Die Tiere gingen zum Teil sehr schnell, vielleicht an Formalinvergiftung, ein. Diejenigen Tiere, die zunächst überlebten, starben wenige Tage nach dem Kontrolltier an Tuberkulose. Die Wirkung des Formalins auf Tuberkelbacillen ist also anscheinend eine recht geringe. *A. Spieckermann.*

H. De Waele, E. Sugg und **A. J. J. Vandevelde:** Über die Herstellung roher steriler Milch. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 30—35.) — Verff. schlagen zum Sterilisieren der Milch Wasserstoffsuperoxyd vor, dessen Überschuß durch Katalysatoren zerstört werden soll. Die Milch wird 3—8 Tage mit 0,3—0,4% Wasserstoffsuperoxyd stehen gelassen. Dann wird der Katalysator z. B. defibriniertes Blut, das durch 1‰ Formalin sterilisiert ist, in Mengen von etwa 0,1—0,2 ccm auf 100 ccm zugesetzt. So behandelte Milch ist keimfrei, verändert sich aber trotzdem allmählich etwas, indem Kasein und Albumin etwas peptonisiert werden, wodurch die Milch durchscheinender wird. Die Milch wird durch Lab etwas langsamer koaguliert, ihre Enzyme bleiben unverändert. Verff. glauben daher die nach ihrem Verfahren sterilisierte Milch für die Säuglingsernährung mehr als die Behring'sche Formalin-Milch empfehlen zu dürfen. Die verschiedenen Bakterienarten wachsen in Formalin-Milch gut; doch wird sie durch Bacterium coli nicht koaguliert. *A. Spieckermann.*

P. Gordan: Eignet sich Wasserstoffsuperoxyd zum Sterilisieren der Milch? (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 716—728.) — Nach den Angaben von Budde soll Milch, die mit geringen Mengen Wasserstoffsuperoxyd auf 40° erwärmt wird, völlig steril werden, ohne ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu ändern. Verf. hat das Verfahren nachgeprüft und gefunden, daß die von Budde empfohlenen kleinen Mengen Wasserstoffsuperoxyd den Keimgehalt der Milch nicht beinflussen und daß erst eine dreimal so große Menge alle Bakterien vernichtet. Auch Typhusbakterien widerstehen dem Budde'schen Verfahren. Kleinere Mengen Wasserstoffsuperoxyd beeinträchtigen den Geschmack der Milch nicht wesentlich, größere verursachen einen beißenden unangenehmen Geschmack und Milch mit 0,1% Superoxyd ist nicht mehr genießbar. Da das Budde'sche Verfahren außerdem auch noch umständlich und kostspielig ist, so ist es für die Sterilisierung der Milch nicht zu empfehlen. *A. Spieckermann.*

Charles E. Marshall: Nachträge zu der gemeinsamen Arbeit verschiedener Bakterien beim Säuern der Milch. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 593—597.) — Verf. hat in einer früheren Arbeit (**Z.** 1904, **8**, 575) nachgewiesen, daß eine von den Milchsäurebakterien ganz abweichende Bakterienart

die Säuerung durch erstere begünstigt. Er hat nun weiter festgestellt, daß die Milchsäurebakterien sich nicht nur in Gegenwart der lebenden Zellen der anderen Art schneller vermehren und schneller die Milch säuern, sondern auch in Gegenwart gewisser Erzeugnisse dieser Art, die durch Sterilisieren nicht verändert werden.

A. Spieckermann.

Chr. Barthel und **O. Stenström**: Ein Beitrag zur Frage der Wirkung höherer Temperaturen auf Tuberkelbacillen in der Milch. (Rév. Génér. du Lait 1904, **4**, 97—104.) — In einer früheren Arbeit haben Verff. die Ansicht ausgesprochen, daß das zuweilen zu beobachtende Überleben der Tuberkelbazillen bei 10 Minuten langem Erhitzen der Milch auf 80° auf die alkalische Reaktion der Milch tuberkulöser Kühe zurückzuführen sei, während Bang die Anschauung vertritt, daß eine teilweise Gerinnung der Milch die Bakterien vor der Einwirkung der hohen Temperatur bewahrt. Verff. haben einige Versuchsreihen mit Milch einer tuberkulösen Kuh angestellt, deren Reaktion sie noch durch Zusatz von Kali und Schwefelsäure nach beiden Richtungen variierten. Die Versuche haben eindeutig ergeben, daß die Tuberkelbacillen ein 1—10 Minuten langes Erhitzen auf 80° nur in den Fällen überstehen, in denen infolge der sauren Reaktion eine Gerinnung stattfindet, daß dagegen die alkalische Reaktion sie nicht schützt. Die in der Praxis meist zur Ausführung kommende 1 $^{1}/_{2}$—2 Minuten dauernde Erwärmung auf 80° ist daher als ausreichend zu betrachten.

A. Spieckermann.

Lindet, Louis Ammann und **Houdet**: Über die Reifung der Käse. (Rév. Génér. du Lait 1904, **4**, 1—8 und 25—31.) — Verff. haben Camembert, Port Salus und Gruyere in den verschiedenen Phasen der Reifung chemisch untersucht. An bemerkenswerteren Beobachtungen seien hier folgende erwähnt: Die Menge des Ammoniakstickstoffs ist nicht proportional der des löslichen Stickstoffs. Die Konzentration des löslichen Stickstoffs ist in den tieferen und oberen Schichten des Camembert gleich. Der dickflüssige Zustand, den das Kasein des Gruyere in heißem Wasser annimmt, ist auf den Säuregehalt dieses Kaseins zurückzuführen. Camembert enthält im Anfang keine Milchsäure und die Menge seiner flüchtigen Fettsäuren bleibt während der Reifung konstant. Bei der Reifung des Gruyere entstehen steigende Mengen von Essig-, Propion- und Milchsäure. Die Entstehung der flüchtigen Säuren verläuft parallel der des Ammoniaks. Das Fett beteiligt sich nicht bei der Reifung und wird durch das Ammoniak nicht verseift. Die flüchtigen Säuren entstehen bei dem Abbau des Kaseins.

A. Spieckermann.

W. Winkler: Der gegenwärtige Stand der Käsereifungsfrage. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 97—105 und 273—289.) — Verf. gibt eine sehr ausführliche kritische Zusammenstellung der in den letzten Jahren in Europa und Amerika veröffentlichten Arbeiten über die Reifung der Hartkäse. Neues enthält die Arbeit nicht.

A. Spieckermann.

Antonio Rodella: Über die in der normalen Milch vorkommenden Anaeroben und ihre Beziehungen zum Käsereifungsprozesse. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 504—513 und 589—604.) — Verf. hat (vgl. die früheren Mitteilungen Z. 1905, **9**, 283) durch Kombination verschiedener Anreicherungs- und Züchtungsverfahren in Milch stets Anaerobier nachweisen können und zwar schon in 0,1 ccm Milch mindestens eine bis drei Sporen. In frischer Milch werden die Anaerobier nach Ansicht des Verf. keine bedeutende Wirkung entfalten, dagegen wohl im Darmtraktus und im Käse, wo anaerobe Verhältnisse herrschen. Auch in tief veränderter Milch, in frisch mit Lab gefälltem Kasein und Molken wurden stets Anaerobier gefunden, sodaß nach Ansicht des Verf. ihre Zahl auch im Käse erheblich sein muß und auf seine Reifung kaum ohne Einfluß bleiben dürfte.

A. Spieckermann.

Orla Jensen: Biologische Studien über den Käsereifungsprozeß unter spezieller Berücksichtigung der flüchtigen Fettsäuren. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1904, Sonderabdr.; Centralbl. Bakteriol. II. Abt., 1904, **13**, 161 bis 170, 291—306, 428—439, 514—526, 604—615, 687—705 und 753—765.) — Unter den Aroma bildenden Stoffen der Käse nehmen die flüchtigen Fettsäuren neben dem Ammoniak und einigen einfacheren stickstoffhaltigen Abbauprodukten des Kaseins eine wichtige Stellung ein. Verf. hat mehrere Sorten Käse auf die Natur der darin vorkommenden flüchtigen Säuren untersucht und auch festzustellen versucht, in welcher Weise die Bestandteile und Pilze der Käse bei ihrer Entstehung beteiligt sind. Essig- und Ameisensäure, letztere zuweilen nur in unwägbaren Spuren, wurden stets gefunden. In Käsen, bei deren Reifung Schimmelpilze die Hauptrolle spielen, sind diese Säuren nur in geringen Mengen vorhanden, da sie von diesen Pilzen zerstört werden. In diesen Käsen fehlt auch die Propionsäure, die in allen anderen die Hauptsäure darstellt. Nach den Untersuchungen, die Verf. besonders beim Emmentaler angestellt hat, werden diese Säuren wahrscheinlich aus Milch- und Bernsteinsäure gebildet. Valeriansäure wurde nur in Backsteinkäsen nach Limburger Art (Romadoukäse) mit Sicherheit nachgewiesen. Wahrscheinlich kommt sie in geringen Mengen in allen Käsesorten vor. Dagegen entsteht Buttersäure in Labkäsen durch Gärung anscheinend gar nicht oder in ganz verschwindenden Mengen. Durch Spaltung der Fette enthalten die Käse auch höhere flüchtige Säuren, die einen bedeutenden Einfluß auf das Aroma der Käse haben. Besonders die Kaprin-, Kapron- und Kaprylsäure geben in Mischungen mit etwas Ammoniakwasser einen ausgesprochenen Käsegeruch. Nächst ihnen ist der Valerian- und Buttersäure Bedeutung für das Aroma zuzumessen. In Käsesorten, in denen keine Butter- und Valeriansäuregärung stattfindet, muß also die Schärfe des Aromas dem Grade der Fettspaltung proportional sein. Käse, in denen eine starke Fettspaltung vor sich geht, enthalten meist auch viel Ammoniak, weil beide Prozesse vorwiegend bei Luftzutritt erfolgen. Als charakteristische Komponenten des Aromas gewisser Käsesorten bezeichnet Verf. die Aminosäuren für Emmentaler, Buttersäureester für Roquefort, gewisse Fäulnisprodukte für Limburger und die riechenden Bestandteile des Ziegenklees für Schabzieger. *A. Spieckermann.*

C. Gorini: Über die Anwesenheit von säurelabbildenden Bakterien in reifendem Käse. (Rév. Génér. du Lait 1905, **3**, 505—510 u. 560 bis 562.) — Wie in der Marktmilch und im Euter, so hat Verf. nun auch in vierzig Tage altem Emmentaler eine sporenbildende Stäbchenart gefunden, die in der Milch Säure und Lab erzeugt, das Kasein fällt und später wieder peptonisiert. Die Bakterie ähnelt den Tyrothrix-Arten sehr, unterscheidet sich aber wesentlich von ihnen dadurch, daß diese in der Milch unter normalen Verhältnissen alkalische Reaktion erzeugen. Verf. nennt die neue Art Bacillus acidificans praesamigenes casei. Verf. läßt dahingestellt, ob dieser Pilz bei der Käsereifung in gutem oder schlechtem Sinne tätig sei. Da er in Milch bitteren Geschmack erzeugt, so wäre letzteres immerhin möglich. *A. Spieckermann.*

Lore A. Rogers: Die Beziehungen zwischen Bakterien und Aroma des Cheddarkäses. (U. S. Depart. Agricult. Bull. No. 62. Washington 1904.) — Verf. gibt zunächst eine Zusammenstellung der chemischen Veränderungen des Cheddarkäses beim Reifen und der sie bewirkenden Ursachen. Die Bildung des typischen Aromas ist nach Ansicht der amerikanischen Bakteriologen vorwiegend an die Zersetzung der zunächst entstehenden Peptone, Albumosen und höheren Amide in einfachere Stickstoffverbindungen gebunden, deren Entstehung nur auf die Tätigkeit von Bakterien oder deren Enzymen zurückgeführt werden kann. Verf. hat, da über die Veränderungen der Flora im reifenden Cheddarkäse nur wenige Angaben vorliegen, sechs Käse daraufhin genauer untersucht, von denen drei bei etwa 8—12°, drei

bei 23° gehalten wurden. In allen Fällen reiften die letzteren schneller und wurden bald überreif, während die bei niederer Temperatur gehaltenen lange Zeit ein angenehmes Aroma bewahrten. Die Zahl der Bakterien nahm in allen Käsen beständig ab, in den warm gehaltenen sehr schnell, in den kühl gehaltenen langsamer. Der Zuwachs an Aminoverbindungen und Ammoniak hielt auch nach dem Verschwinden der Bakterien an. Der größte Teil der Bakterien bestand aus Milchsäurebakterien. Unter diesen befand sich auch eine die Gelatine und Milchkasein langsam peptonisierende Art. Gelatine verflüssigende Bakterienarten waren in den ersten Tagen in reichlicher Zahl vorhanden, nahmen dann aber sehr schnell ab und verschwanden allmählich fast ganz. Vorwiegend bestanden sie aus einer Kokkus-Art. Unterschiede zwischen der Flora der verschieden warm gehaltenen Käse wurden nicht beobachtet. An Bakterienenzymen, die Aminoverbindungen und Ammoniak erzeugen, enthielten die Käse im frischen Zustande nur geringe, im reifen erhebliche Mengen und zwar wurden diese Enzyme früher und in größeren Mengen in den bei 23° gehaltenen Käsen erzeugt. Solche Enzyme wurden mit Sicherheit bei einigen die Gelatine verflüssigenden Bakterien, dagegen nicht mit Sicherheit bei einem Milchsäurebakterium nachgewiesen, das neutralisierte Milch verdaute. *A. Spieckermann.*

C. Gorini: Die Salzlake der Käsereien vom bakteriologischen Standpunkt. (Rév. Génér. du Lait 1904, **4**, 73—76.) — Verf. weist nach, daß die Salzlake der Käsereien zuweilen zu wenig konzentriert ist und daß selbst Laken mit 25 % Kochsalz noch lebende gasbildende Bakterien enthalten. Durch Versuche hat er festgestellt, daß Micrococcus Sorethalii Adametz, ein Blähungserreger, in Molken und Laktosebouillon mit 20 % Kochsalz sich noch gut vermehrt und Gas erzeugt und auch bei 25 % am Leben bleibt. Verf. empfiehlt, um eine Infektion der Käse durch die Salzlake zu verhindern, Anwendung trockenen Salzes oder, wo dieses nicht angängig ist, oftmalige Erneuerung und Sterilisierung einer über 20 % Salz enthaltenden Lake. *A. Spieckermann.*

C. S. Engel: Zur Beschaffung von billiger Säuglingsmilch in den Städten Preußens. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1904, **14**, 398—407.)

von Ohlen: Die Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit durch öffentliche Organe und private Wohltätigkeit mittels Beschaffung einwandfreier Kindermilch unter spezieller Berücksichtigung Hamburger Verhältnisse. (Zeitschr. Hyg. u. Infektionskrankh. 1905, **49**, 199—281.)

A. Reitz: Hygienische Studien über das württembergische Molkereiwesen. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1905, **15**, 166—168.)

Ph. Fuchs: Zur Einführung der Zentrifugalkraft als Mittel zur Ausrahmung und zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1905, **15**, 169—171.)

X. Rocques: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Milchanalyse. (Annal. chim. analyt. 1904, **9**, 420—421.)

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries:** Über eine die Gelatine verflüssigende Milchsäurebakterie. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 587—590.)

R. Mohler: Tuberkelbacillen in der Milch. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1904, **14**, 407—408.)

M. Siegfeld: Galalith. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1816—1818.)

Mehle und Backwaren.

A. Boidin und **H. Woussen:** Sind die Getreidekörner sauer oder alkalisch? (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 321—324.) — Dinatriumphosphat und Trimagnesiumphosphat machen, wie Versuche zeigten, aus Ammonsalz-

lösungen beim Kochen Ammoniak frei; in viel geringerem Grade konnte dies auch beim Tricalciumphosphat beobachtet werden. Wässerige Auszüge aus Mais und Reis, denen Ammonsulfat zugesetzt war, gaben ebenfalls beim Destillieren Ammoniak ab. Hiernach müssen die Körner als in der Wärme alkalische Körper betrachtet werden. In der Tat besitzen Maiskörner schon bei gewöhnlicher Temperatur stark alkalische Reaktion gegen Alizarin: 10 g mit Wasser verrührten Maismehls verbrauchen 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure. Allerdings läßt sich die Alkalität nicht durch Titration bestimmen, weil die Körner noch andere basische Stoffe enthalten, deshalb kann auch die Bestimmung der Acidität in Würzen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

G. Sonntag.

J. F. Hoffmann: Zur Frage der Getreidebewertung. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 776—779 und 789—791.) — Verf. bespricht eingehend den mangelhaften Wert des Naturalgewichtes für die Getreidebewertung und zeigt an einem Beispiele, daß es ein Irrtum ist, wenn das Naturalgewicht als ein Kennzeichen betrachtet wird für das ungefähre Verhältnis zwischen den wertvollen schweren Stoffen (Stärke und Eiweiß) und den wertlosen leichten Stoffen (Zellstoff und Wasser) im Getreidekorn. Das Naturalgewicht hängt oft nicht von der Güte des Getreides, sondern von der Art des Dreschens ab. Vor allem wichtig ist die Bestimmung des Wassergehaltes im Getreide, da er keinen Nährwert hat. Brauchbare Merkmale für die Getreidebewertung bieten auch die Bestimmung des Tausendkörner-Gewichts und der Ausputz. Das Endziel einer zuverlässigen Bewertung würde daraus bestehen, daß der Nährwert des Getreides bestimmt wird. Verf. empfiehlt, was er auch schon in früheren Aufsätzen getan hat, die Einführung des Getreidehandels nach Trockensubstanz und hält den von ihm vorgeschlagenen Handelsgebrauch nicht nur für die deutsche Landwirtschaft, sondern auch für die gesamte Volkswirtschaft nutzbringend.

J. Brand.

Haupt: Der Nachweis des Specksteinpulvers im Reis. (Pharm. Centralh. 1904, **45**, 965.) — Nach dem Verf. hat sich das Polieren des Reises mit Specksteinpulver fast zu einem handelsüblichen Gebrauche entwickelt. Die Menge des dem Reis anhängenden Specksteinpulvers kann bis zu 1,5% betragen. Eine Bestimmung der Magnesia in der mit Fluorwasserstoffsäure behandelten Asche gibt hierüber Aufschluß. Zur Vorprüfung von Reis auf Speckstein ist die mikroskopische Untersuchung zu empfehlen. Man schüttelt den Reis in einem Zylinder mit Wasser, dampft die schnell abgegossene Flüssigkeit in einer Platinschale ein und verascht. In der Asche sind die Krystallbruchstücke des Specksteines leicht zu erkennen.

A. Hebebrand.

M. Silberberg: Über das Alsop'sche Mehlbleichverfahren. (Die Mühle 1905, **42**, No. 21, Sonderabdruck.) — Auf Grund praktischer Backversuche ist der Verf., wie vor ihm bereits Brahm, zu dem Ergebnis gelangt, daß dem Alsop'schen Mehlbleichverfahren nicht die Wirkungen zukommen, welche die Patentinhaber, die Alsop-Gesellschaft, ihm zuschreiben. Das Verfahren liefert wohl ein weißeres Mehl, nicht aber ein weißeres Brot, und es bewirkt weder eine Erhöhung des Eiweißgehaltes, noch eine größere Brotausbeute, noch ein größeres Gebäckvolumen. Andere vom Verf. geprüfte Mehlbleichverfahren ergaben entweder keine Verbesserung der Farbe oder aber sie waren aus hygienischen Gründen (Erhöhung der Säurezahl) unbrauchbar. — Des weiteren macht der Verf. darauf aufmerksam, daß häufig Farbenunterschiede zwischen Mehlen sich beim fertigen Gebäcke nicht mehr zeigen. Er vermutet, daß Leukokörper eine Rolle bei der Färbung der Gebäcke spielen.

A. Hebebrand.

H. Elion: Die Brotgärung. (Handelingen van het negende Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te 's Gravenhagen op 16, 17 en 18 April 1903. 4 Seiten.) — Verf. hat schon früher (Centralbl. Bakteriol. I. Abt. 1893, **14**, 53.) einen

Beitrag zur Kenntnis der Brotgärung geliefert. Die vorliegende Arbeit schließt an diese Arbeit an. Die Gasmengen, welche sich bei der Gärung entwickeln, hat Verf. gemessen mittels eines in der Abhandlung abgebildeten Apparates, der aus einem mit einer Flasche verbundenen Meßrohre mit verstellbarer Wasseroberfläche besteht. In diese Flasche werden Mehl, Wasser und Hefe hineingegeben und die Flasche darauf in ein Wasserbad mit konstanter Temperatur gestellt. Mit Hilfe von vier oder fünf solcher Apparate wird zu gleicher Zeit die Gasentwickelung von 50 g Mehl, 38 ccm Wasser und 5 bezw. 3, 2, 1 und 0,6 g Hefe gemessen. Je größer die Hefenmenge ist, um so größer ist im Anfang auch die Gasentwickelung; diese nimmt aber bald ab, weil die gärungsfähigen Zuckerarten verbraucht sind und der Teig nicht so schnell Zucker zu bilden vermag, daß die Hefe ihre volle Kraft entwickeln kann. Diese Erklärung wird bestätigt durch einen Versuch, wobei eine bestimmte Menge Zucker hinzugefügt wurde. — Die Gasentwickelung hängt von der Zuckerproduktion des Teiges ab; die Gärungsfähigkeit der produzierten Zuckerarten wird bestimmt durch die Natur der Hefe und durch die Umstände, unter welchen die Hefe kultiviert worden ist. Ferner ist die Gasentwickelung abhängig von der Mehlsorte.

J. G. Maschhaupt.

N. Schoorl und **J. van Pienbroek:** Die Aschenbestimmung in Brot und anderen Nahrungsmitteln. (Pharm. Weekblad 1903, **40**, 413—419.) — Bei der quantitativen Aschenbestimmung in Nahrungsmitteln wird oft die Flüchtigkeit von Kalium- und Natriumchlorid zu wenig berücksichtigt. Verf. haben die Gewichtsverminderung bestimmt, welche 2 g Kalium- bezw. Natriumchlorid bei einstündigem Erhitzen in einer Platinschale von 5 cm Durchmesser erleiden und dabei folgende Verluste gefunden:

	Kalium-chlorid	Natrium-chlorid
a) In offener Schale mit Argand-Brenner	6 mg	1 mg
b) In größtenteils bedeckter Schale mit demselben Brenner	15 „	3 „
c) In offener Schale mit Bunsen-Brenner	150 „	20 „
d) In größtenteils bedeckter Schale mit demselben Brenner	100 „	60 „

Ferner wurde der Einfluß dieser Verflüchtigung bei der Aschenbestimmung in Brot untersucht. 5 g Brotpulver wurden bei mäßiger Hitze verkohlt und dann auf die obengenannten Weisen weiß gebrannt. In der Asche wurde das Chlor bestimmt und danach der Natriumchloridgehalt berechnet. Es ergab sich:

	Nach vorstehendem Verfahren				Durch Extrahieren der Asche	Veraschung im Sauerstoff-Verbrennungsrohr
	a	b	c	d		
Asche	2,32	1,82	2,06	1,41	2,36	2,36 %
Natriumchlorid	0,98	—	—	0,03	1,13	1,24 „

Bei b und d wurde an der Unterseite des Deckels ein Sublimat von Kalium- und Natriumchlorid und -sulfat gefunden. Die gefundene Schwefelsäure ist aus dem Leuchtgase entstanden. Aus diesen Versuchen geht hervor: 1. die direkte Aschenbestimmung mit der Leuchtgasflamme liefert fehlerhafte Ergebnisse infolge der Verflüchtigung von Chloriden und der Umsetzung von Chloriden in Sulfate; die Verflüchtigung übt gewöhnlich den bedeutendsten Einfluß aus; — 2. Aschenbestimmung mit Extrahierung der Kohle gibt befriedigende Resultate; — 3. zur genauen Bestimmung der Chloride soll man eine Spiritusflamme gebrauchen; eine Spiritusflamme ist überdies die geeignetste Wärmequelle bei der Veraschung in einer Platinschale. Allerdings wäre es empfehlenswert, wenn die Chemiker überein kämen, immer mit Schwefelsäure zu veraschen, weil die „Sulfatasche“ ohne Schwierigkeit zu bestimmen ist. Man beachte aber folgendes: 1. Der Glührückstand der Schwefelsäure soll bestimmt werden;

2. um die sauren Sulfate in neutrale überzuführen, soll bis zum konstanten Gewicht mit Ammoniumkarbonat geglüht werden. *J. G. Maschhaupt.*

J. Nevinny: Trigonella coerulea Scr. (Ber. d. Naturw.-med. Vereins Innsbruck 1904, **29**, Sonderabdruck.) — Der eingehenden pharmakognostischen Studie des Verf.'s über den „Frauenklee", „Siebengezeit", „Brotklee" oder „Schabzigerklee" ist zu entnehmen, daß die Bewohner der Tiroler Alpenländer die samentragenden Früchte der Pflanze dem Brotteige beimischen, um dem Brote einen angeblich angenehmen gewürzhaften Geschmack zu verleihen. Auch das gedörrte wohlriechende Kraut wird zu demselben Zweck verwendet. Ferner bildet es einen wesentlichen Bestandteil des Schabziger-Käses (Glarner Käse, Grünkäse, Kräuterkäse), der zur Gruppe der Sauermilchkäse gehört. Nach Collin finden die mit Koffein getränkten Blätter auch Verwendung zur Verfälschung des chinesischen Thees. — Die Heimat der Trigonella coerulea (Melilotus coeruleus) ist in Südrußland und dem unteren Donaugebiet zu suchen, von wo die Pflanze mit dem Getreide verschleppt wurde und verwilderte. *A. Hebebrand.*

W. R. Buttenshaw: Westindische Stärkearten. (Experm. Stat. Record, Washington, 1904, **16**, 77—78.) — Der Verf. beschreibt die Stärke liefernden Pflanzen Westindiens und die Methoden der Abscheidung der Stärke, sowie die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung einer großen Anzahl von Stärkearten. Die Hauptträger der Stärke sind in Westindien die Wurzeln, weniger die Samen. Im Gegensatze zu den Stärkearten aus Samen, besonders den Getreidestärken, zeigen die Wurzelstärkekörner alle ein starkes Irisieren im polarisierten Lichte. Nur die Mangosamenstärke verhält sich in dieser Beziehung wie die Wurzelstärken. Je nach der äußeren Form, ob rundlich oder vieleckig, unterscheidet der Verf. 2 Klassen von Stärkearten. Abgesehen von diesem Unterschiede ist die Unterscheidung der einzelnen Stärkearten nicht leicht. Besonders auch die Leguminosenstärken zeigen eine beträchtliche Übereinstimmung, mit Ausnahme der Erdnußstärke und der Stärke der Wurzel der Yambohne (Pachyrhizus tuberosus), welche die gewöhnliche Form der Dikotyledonenwurzelstärke haben. Von den untersuchten Stärkearten eignen sich zur Herstellung von Kindermehlen u. a. die Cho-Cho-Wurzelstärke und Yambohnenstärke. *A. Hebebrand.*

E. Leconte: Die Verwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von Stärkemehl aus stärkemehlhaltigen Stoffen. (Elektrochem. Zeitschr. 1904, **11**, 113; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 331.)

Patente.

Gustav Heß in Pirna a. E.: Brotersatz aus Mehl, Fischfleisch und Kartoffeln. D.R.P. 159326 vom 31. Oktober 1903 (Patentbl. 1905, **26**. 640). — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß ein Gemisch aus Mehl, frischem Fischfleisch und gekochten Kartoffeln beim Backprozeß den Fischgeschmack vollständig verliert, sodaß sich das aus einem solchen Gemisch erhaltene Geback weder im Geschmack noch im Aussehen wesentlich von gewöhnlichem Brot unterscheidet. — Zur Ausführung des Verfahrens wird das von Gräten und sonstigen Unreinlichkeiten gut gesäuberte Fischfleisch mit geschälten gekochten Kartoffeln verrieben, mit der nötigen Menge Roggen- oder Weizenmehl unter Zuhilfenahme der für die Brotbäckerei notwendigen Zusätze zu einem Teige verknetet und in gewöhnlicher Weise gebacken. Bei Benutzung von Schellfisch empfiehlt sich z. B. folgendes Mischungsverhältnis: 2½ Teile Fleisch, 2½ Teile Kartoffeln und 3 Teile Mehl. Das so erhaltene Brot enthält 18 bis 20% Proteinstoffe, also etwa dreimal mehr als gewöhnliches Brot, und stellt sich dabei um etwa 30% billiger. *A. Oelker.*

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

F. Strohmer und **A. Stift:** Über den Einfluß des Gefrierens auf die Zusammensetzung der Zuckerrübenwurzeln. (Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1904, **33**, 831—849.) — Die Untersuchungen der Verff.

erstreckten sich auf die Vergleichung der Zusammensetzung von gefrorenen und ungefrorenen Zuckerrübenwurzeln, die in jedem einzelnen Falle an ein und derselben Rübe angestellt wurde, indem die Rübe in zwei möglichst gleiche Hälften geteilt wurde, wovon die eine Hälfte sofort, die andere nach dem Gefrieren untersucht wurde. Dies Verfahren wurde als das richtige angesehen, obgleich durch besondere Versuche gezeigt wurde, daß in einigen Fällen die beiden Rübenhälften in ihrer Zusammensetzung schwankten, z. B. im Zuckergehalt bis 0,8 %, im Wassergehalt bis 1,2 %. Die Beobachtungen beziehen sich nur auf gefrorene sowie auf gefrorene und wieder aufgetaute Rüben, die aber noch nicht erfroren, d. h. abgestorben waren (abgestorbene Rüben gehen im aufgetauten Zustande sehr rasch in Fäulnis über). Aus den Versuchsergebnissen werden folgende Schlußfolgerungen gezogen: Durch das Gefrieren der Zuckerrübenwurzeln wird Saccharose weder zerstört noch neugebildet und daher der Saccharosegehalt der Rüben nicht geändert. Es findet auch keine Neubildung von Invertzucker statt. Dagegen werden Bestandteile des Rübenmarkes unter Bildung saurer Produkte wasserlöslich gemacht, wodurch der Nichtzuckergehalt des Saftes eine Erhöhung erfährt. Die Steigerung des Säuregehalts bedingt auch eine Steigerung der Inversionsgefahr der Saccharose bei der Verarbeitung solcher Rüben. — Gefrorene Rüben sind als solche oder im aufgetauten Zustande, wenn die Rüben vorher nicht zugleich erfroren waren, gegenüber ungefrorenen Rüben gleicher Art als ein in seinem fabrikativen Wert mehr oder weniger vermindertes, aber in der Zuckerfabrikation noch verarbeitungsfähiges Rohmaterial zu betrachten. Erfrorene Rüben erlangen dagegen im aufgetauten Zustande bald eine derartige Beschaffenheit, daß sie für eine rentable Verarbeitung im Zuckerfabriksbetriebe ungeeignet werden. *G. Sonntag.*

F. Stolle: Wie erklärt sich die nachträgliche Bräunung bester und hellster Raffinadefüllmassen, die bei Temperaturen über 100° abgelassen werden müssen? (Deutsche Zuckerind. 1904, 1296; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1904, **33**, 802—803.) — Verf. betrachtet die hohe Temperatur der Klärsel und Füllmassen im Großbetriebe als den größten Schädiger der Raffinerie-Produkte. In einem Falle erhielt er bei schnellem Abkühlen eine vollkommen weiße Füllmasse, während die im Füllhause in der Form erstarrte Füllmasse dagegen stark gelblich bezw. bräunlich gefärbt war. Der Vergleich der Analysen ergab, daß der organische Nichtzucker in der Höhe von 0,13 % im farblosen Klärsel auf 0,59 % im Kern des gelblich gefärbten Brotes gestiegen war; die schnell abgekühlte Füllmasse enthielt dagegen nur 0,22 % organischen Nichtzucker. Verf. brachte ferner zwei Thermometer in der Form an, die in die Spitze und in die Mitte der Füllmasse tauchten. Die Füllmasse wurde dann bei 102° in die Form abgelassen. Während des Abkühlens wurden die Temperaturen abgelesen. Die Spitze des Brotes kühlte sich schneller ab als der Kern und dementsprechend war auch die Größe der Zuckerverluste. Bei einer Füllmasse, die bei 100° abgelassen und einmal in der Stunde gerührt wurde, war die Temperatur 1 1/2 Stunden nach dem Ablassen nur um einen halben Grad, nach 2 1/2 Stunden erst um 5° gefallen; bei einer Füllmasse, die während des Abkühlens fortwährend gerührt wurde, war die Temperatur schon nach einer Stunde um so viel gefallen, als sie im normal behandelten Brote erst nach Verlauf von 3 Stunden erreicht wurde. Wollte man jedoch zur Verminderung der Zuckerverluste die Füllmasse unter fortwährendem Rühren zu schnellem Abkühlen bringen, so würde man Brote mit sehr weichem, porösem Boden erhalten, wodurch der ganze Zweck des heißen Ablassens, eine durch und durch harte Ware zu erzielen, illusorisch sein würde. — Die nachträglich eintretende Bräunung bester und hellster Raffinadefüllmassen, die bei über 100° liegenden Temperaturen abgelassen werden müssen, erklärt sich also durch die lange Einwirkung hoher Wärmegrade während des Erstarrens der Füllmasse im Füllhause. *G. Sonntag.*

Oscar Molenda: Über die Zuckerzerstörung durch Wärme und ihre Begleiterscheinungen. (Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1904, **33**, 862—901.) — Der im Raffineriebetriebe stattfindende Verlust von 1,0 bis 1,5 % ist nach v. Lippmann zum größten Teil (bis 1 %) der während der Kochprozesse eintretenden Zuckerzersetzung zuzuschreiben. Verf. hat die Frage verfolgt, welche Umstände die Verluste während des Kochens verursachen, ob sie durch eine an den Heizflächen auftretende Überhitzung zu erklären sind oder als allgemeine Folgeerscheinung der in den Lösungen und Füllmassen hervorgerufenen anhaltenden Temperaturerhöhung anzusehen sind. Die Versuche ergaben zunächst, daß eine nennenswerte Zuckerzerstörung, verursacht durch eine an den Heizflächen auftretende Überhitzung, nicht stattfindet. Bei gleichen Verdampfungsleistungen und sonst gleichen Bedingungen, aber Heizdämpfen verschiedener Temperatur und verschieden großen Heizflächen sind auch die eintretenden Zuckerverluste nahezu gleich. Die Zuckerzerstörung ist um so geringer, in je kürzerer Zeit die Kochung beendet ist. Während die Zuckerzerstörung von Temperatur und Zeit abhängig ist, scheint die Vermehrung der Farbe wesentlicher eine Folgeerscheinung der Temperaturhöhe zu sein. Des weiteren stellte Verf. mehrere Versuchsreihen an über die Zuckerzerstörung beim Anwärmen, Verkochen und Ablassen von reinen und unreinen Zuckerlösungen verschiedener Alkalität und Konzentration unter gewöhnlichem Druck. Aus den Versuchsergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: Die Zuckerzerstörung durch Wärme ist abhängig von der Höhe und Dauer der Temperatur, sie fällt und steigt mit ihr. Neutrale Lösungen werden beim Erwärmen bald sauer, reduktionsfähig und invertiert. Der beim Erwärmen neutraler Zuckerlösungen eintretende Zuckerverlust scheint bei reinen Lösungen bedeutender zu sein als bei unreinen. Die beim Erwärmen alkalischer Zuckerlösungen eintretenden Zersetzungen lassen sich in keiner Weise mit dem Reduktionsvermögen in Zusammenhang bringen, woraus folgt, daß die sich bildenden karamelartigen Zersetzungsprodukte kein wesentliches Reduktionsvermögen besitzen. Die eintretende Zunahme der Farbe ist beim Erwärmen alkalischer Zuckerlösungen eine vielfach größere als bei neutralen oder sauren Lösungen. In stark alkalischen Lösungen ist die Zunahme der Farbe etwas größer als in schwach alkalischen; Natrium- und Kaliumalkalitäten bewirken beim Erwärmen eine intensivere Färbung als Kalkalkalität. Die Lackmusalkalität ist kein Anzeiger für die beim Erwärmen von Zuckerlösungen eintretende Reduktionsfähigkeit; dagegen geht unter gewöhnlichen Verhältnissen die Phenolphtaleinalkalität verloren, bevor die Lösung reduktionsfähig wird.

G. Sonntag.

Julius Hortvet: Die chemische Zusammensetzung von Ahornsyrup und Ahornzucker. Untersuchungsverfahren und Nachweis von Verfälschungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 1523—1545.) — In der Annahme, daß der Zucker des Ahornzuckers mit demjenigen des Rohrzuckers identisch ist, hat man bisher immer die chemische Analyse zum Nachweis von Verfälschungen des ersteren mit letzterem für unzulänglich gehalten. Aber abgesehen vom Gehalt an Saccharose zeigen Ahornzucker und Rohrzucker sehr verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften. Der Wert des Ahornzuckers beruht nicht auf seinem Gehalt an Süßstoff, sondern auf seinem eigenartigen angenehmen Aroma, welches von gewissen chemisch noch nicht bestimmten und in Spuren vorhandenen Stoffen herrührt. Wegen dieser schätzbaren Eigenschaft ist der Ahornsyrup auch vielfach Gegenstand der Verfälschung und Nachahmung; letztere wird gewöhnlich in der Weise vorgenommen, daß Rohrzuckersyrup oder gar auch Stärkesyrup mit Extrakt oder Abkochung von Hickory-Rinde parfümiert wird, durch weitere Konzentration eines solchen nachgemachten Ahornsyrups bis zur beginnenden Krystallisation wird dann künstlicher Ahornzucker erhalten. — Bei der Untersuchung eines Ahornzuckers bezw. -syrups ist folgendes zu bestimmen: Spezifisches Gewicht, Trocken-

substanz, Polarisation, reduzierender Zucker (als Glykose berechnet), Stickstoffsubstanz, Asche und deren Alkalität; diese alle werden in bekannter Weise ermittelt. Ferner wird die Äpfelsäure nach dem Verfahren von Leach und Lythgoe Z. 1905, **9**, 236) bestimmt und das Volumen des Niederschlags mit basischem Bleiacetat nach folgender Methode des Verf. festgestellt: Verf. hat nämlich beobachtet, daß reiner Ahornzucker einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag mit Bleiacetat gibt im Gegensatz zu Rohrzucker und anderen Verfälschungsmitteln. Das Verfahren beruht darauf, daß der gebildete Niederschlag durch Zentrifugieren zu einer kompakten Masse verdichtet und dann gemessen wird. Zu diesem Zwecke werden 5 ccm des Syrups oder 5 g Zucker mit 10 ccm Wasser in ein eigens für den Zweck konstruiertes zylindrisches Gefäß, dessen unterer verengter Teil graduiert ist (Abbildung siehe im Original), gebracht und bis zur vollständigen Vermischung geschüttelt. Man gibt jetzt 0,5 ccm aufgeschlämmte Tonerde und 1,5 ccm basisches Bleiacetat zu, schüttelt tüchtig durch, läßt 45—60 Minuten lang stehen und zentrifugiert dann 60 Minuten lang in näher beschriebener Weise. Gleichzeitig wird mit Wasser und den genannten Reagentien ein blinder Versuch angestellt und das dabei erhaltene Volumen des Niederschlages von demjenigen des erst erhaltenen abgezogen. Beim Syrup wird das Resultat durch Division durch das spezifische Gewicht auf Gramm umgerechnet. — In der Regel zeigt echter Ahornzucker und -syrup eine geringere Rechtsdrehung und stärkere Linksdrehung als verfälschter. Ebenso ist meist der Gehalt an reduzierendem Zucker (Glykose) in letzterem höher, wenn auch dies kein ausschlaggebendes Kriterium ist. Der Niederschlag mit Bleiacetat ist in echtem Ahornzucker und -syrup stets weit größer; er bewegt sich im Ahornzucker zwischen 1,18 und 4,41 ccm, gewöhnlich beträgt er 1,20—2,00 ccm, während der Niederschlag bei Ahornsyrup zwischen 0,94 uud 1,82 ccm, meistens 1,00—1,20 ccm, schwankt. Bei echtem Ahornsyrup und -zucker ist der Niederschlag weiß oder hellgrau und die überstehende Flüssigkeit klar und farblos, während bei den verfälschten Proben oft dunkle Färbungen infolge der Verwendung von Karamel auftreten. Von großem Wert ist die Bestimmung der Äpfelsäure, welche bei reinem Ahornsyrup zwischen 0,84 und 1,28, bei reinem Ahornzucker zwischen 0,98 und 1,67 % liegt. Niedrigere Werte deuten auf Zusatz von Rohrzucker hin. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Mineralbestandteilen. Eigentümlich ist für die Asche des echten Ahornzuckers ihre vom Mangangehalte herrührende grüne Farbe. Einen wertvollen Anhaltspunkt liefert die Alkalität der Asche. Verf. hat für Ahornzucker und -syrup folgende Konstanten, berechnet auf Trockensubstanz, festgestellt:

	Ahornsyrup				Ahornzucker			
	Niederschlag mit basischem Bleiacetat ccm	Asche %	Alkalität der Asche mit Phenolphtalein	Gesamt-Alkalität der Asche	Niederschlag mit basischem Bleiacetat ccm	Asche %	Alkalität der Asche mit Phenolphtalein	Gesamt-Alkalität der Asche
Höchst	2,89	1,53	0,62	2,18	3,35	1,45	0,57	2,39
Niedrigst	1,38	0,76	0,30	1,09	1,31	0,72	0,25	1,12
Mittel	1,87	1,02	0,40	1,69	1,99	0,99	0,41	1,69

C. A. Neufeld.

Buisson: Analyse einer Probe von Ahornzucker. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 483.) — Die vom Verf. untersuchte Probe, ein Stück von 17 cm Länge, 7 cm Dicke und 15 cm Höhe, wog 930 g, war goldgelb gefärbt, von eigentümlichem Zuckergeschmack und schwachem Honiggeruch. Die Analyse ergab: Saccharose nach Clerget 85,40 %, reduzierenden Zucker 5,09 %, lösliche Asche 0,75 %,

Unlösliche Asche 0,01 %, Wasser und organische Substanz 8,75 %. Der reduzierende Zucker scheint etwas mehr Glykose als Fruktose zu enthalten, sein Drehungsvermögen war $\alpha_D = -20,62^0$. *G. Sonntag.*

E. Preuß: Über die Brauchbarkeit von Stärkesyrupen, die mittels Salzsäure invertiert sind, für die Bonbonfabrikation. (Zeitschr. Spiritus-Ind. 1904, **27**, 478.) — Die Eigenschaft mancher Stärkesyrupe, die aus ihnen hergestellten Bonbons klebrig werden zu lassen, wird vielfach auf einen Säuregehalt der Stärkesyrupe zurückgeführt, durch den Invertzucker gebildet werden soll. Saare hat nachgewiesen, daß Mineralsäure in genügender Menge, um diese Wirkung hervorzubringeu, kaum in einem 44-gradigen Kapillärsyrup des Handels vorhanden ist, daß vielmehr die Acidität fast ausschließlich durch das Vorhandensein von sauren Phosphaten verursacht wird, die nicht invertierend wirken. Auf Grund von Untersuchungen im Laboratorium von Frühling und Schulz in Braunschweig an 12 Syrupen, von denen 3 als schlecht kochend bezeichnet waren, wobei festgestellt wurde, daß diese drei mittels Salzsäure invertiert waren, die übrigen mit Schwefelsäure, wurde gefolgert, daß jeder Salzsäure-Syrup von vornherein von der Bonbonfabrikation auszuschließen sei. — Verf. betont dagegen, daß ihm mit Salzsäure invertierte Stärkesyrupe vorlagen, die von Bonbonfabrikanten als Muster bezüglich guter Verarbeitung bezeichnet wurden, und wendet sich gegen die Behauptung Rössing's, daß auch Chlornatrium beim Schmelzen mit Saccharose Invertzucker bilde; diese Beobachtung sei auf zu langes Erhitzen zurückzuführen. Ferner sei es möglich, Syrupe herzustellen, die frei von Chlorcalcium sind, und die Beobachtung, daß beim Kochen der Stärke mit Salzsäure im Gegensatz zur Arbeit mit Schwefelsäure bei 130° Abbauprodukte der Glykose entstehen, stände im Widerspruch mit den Ergebnissen von Fr. Lippmann. Durch die Versuche Rössing's sei hiernach nicht erwiesen, daß mit Salzsäure invertierte Syrupe als solche sich nicht zur Bonbonfabrikation eignen, sondern vielmehr nur, daß es ebenso wie mit Schwefelsäure auch bei der Inversion mit Salzsäure möglich ist, zu anormalen Produkten zu gelangen, sei es durch Anwendung zu hohen Druckes im Konvertor, oder durch inkorrekte Arbeit beim Neutralisieren der Säfte und durch andere Ursachen. *G. Sonntag.*

H. Pellet: Analyse von Raffineriemelassen, die mehr oder weniger große Mengen von reduzierendem Zucker enthalten. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 373—374.) — Im Anschlusse an seine früheren Abhandlungen über die Bestimmung des krystallisierbaren Zuckers, der reduzierenden Zucker und der Trockensubstanz bemerkt Verf., daß sich die Verfahren für alle Melassen eignen, die viel oder wenig reduzierende Zucker enthalten. In allen Fällen ist die Analyse nach dem Inversionsverfahren und der direkten Polarisation auszuführen. *G. Sonntag.*

H. und L. Pellet: Über die Bestimmung der reduzierenden Stoffe im Rübensaft. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 374—378.) — Die Verff. schlagen folgendes Verfahren vor: Die zu untersuchenden Flüssigkeiten dürfen nicht mit Bleiessig geklärt werden; in besonderen Fällen können sie mit Bleiacetat oder Natriumkarbonat behandelt werden. Sie sollen nicht mehr als 2 bis 3 g reduzierende Stoffe enthalten und sind erforderlichenfalls soweit zu verdünnen. 20, 30, 40 oder 50 ccm der Flüssigkeiten werden mit der gleichen Menge Fehling'scher Lösung im Wasserbade erhitzt, bis die Mischung 85—87° erreicht hat, dann noch 3 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten, dann 20—50 ccm kaltes Wasser zugesetzt und durch ein möglichst aschefreies Filter filtriert. Das Kupferoxydul wird mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, im Muffelofen geglüht, das Kupferoxyd gewogen. Von dem Gewicht wird das Gewicht der vom Filter zurückgehaltenen, durch einen blinden Versuch mit Filtration von entsprechend ver-

dünnter Fehling'scher Lösung ermittelten Menge Salz abgezogen. Durch Multiplikation mit 0,453 ergibt sich dann die Menge der reduzierenden Stoffe. Wenn die Kupferoxydmenge sehr groß ist, besonders aber, wenn man das Kupferoxydul nicht in der Muffel, sondern über einer Gas- oder Spirituslampe erhitzt, wird das Kupfer besser durch Titration mit Zinnchlorür bestimmt. Trübe Flüssigkeiten sind zu filtrieren, nötigenfalls nach Klärung mittels Bleiacetats; enthalten sie viel Kalksalze, so werden diese mit Natriumkarbonat unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Wenn eine Klärung mit Bleiacetat stattgefunden hat, so ist das Kupferoxydul besser im Porzellantiegel zu erhitzen; in allen anderen Fällen benutzt man Platintiegel. *G. Sonntag.*

A. Vermehren: Polarisation und Bleiessigniederschlag. (Centralbl. f. d. Zuckerind. 1904, **13**, 106; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1904, **33**, 983—984.) — Bei der Anwendung der von Horne (**Z.** 1904, **8**, 513) vorgeschlagenen trockenen Klärung auf Erstprodukte und reine Raffineriefüllmassen machte Verf. die Beobachtung, daß es für die Polarisation gleichgültig war, ob Bleiessig benutzt wurde oder nicht; auch die Proben, die trockenes basisches Bleiacetat erhielten, ergaben dieselben Resultate. Verf. schließt daraus, daß der Einfluß des Niederschlages kaum zur Geltung kommt und daß die jeweiligen geringen Abweichungen auf die Anwesenheit besonderer Nichtzuckerstoffe in den einzelnen Proben zurückzuführen sind. Auch andere Versuchsreihen mit Raffineriefüllmassen ergaben, daß, je weniger rein die Füllmassen sind, je weniger Zucker gegenüber dem Niederschlag vorhanden ist, desto geringer der Einfluß des Niederschlags wird. Der durchschnittliche Unterschied der mit gewöhnlicher und mit der trockenen Klärung erhaltenen Polarisationswerte betrug bei Melassen 0,25. Ob die Klärung mit trockenem basischen Bleiacetat in allen Fällen richtigere Ergebnisse liefert, läßt Verf. dahingestellt. Der Niederschlag selbst kommt dabei allerdings nicht zur Geltung, es bleiben aber die Polarisationsänderungen bestehen, die infolge der Umsetzungen und Fällungen durch das Bleisalz hervorgerufen werden. Verf. hält es für das Richtigste, bei der alten Fällungsmethode mit Bleiessig ohne jegliche Korrektur zu bleiben. *G. Sonntag.*

Villiers, Magnier de la Source, Rocques und **Fayolle:** Über den Nachweis von Saccharin in Getränken. (Ann. chim. analyt. 1904, **9**, 418—420.) — Die entalkoholisierte Flüssigkeit wird mit einem Überschuß an Bleiacetat (neutral) und, zur Entfernung des überschüssigen Bleies, mit Schwefel- oder Phosphorsäure versetzt und filtriert. Das Filtrat wird dreimal nacheinander mit dem halben Volumen Benzol ausgeschüttelt. Von den vereinigten Auszügen wird das Benzol abdestilliert, und der Rückstand mit der Lösung eines Ferrisalzes (1 : 1000) auf Salicylsäure geprüft. Ohne Rücksicht auf das zugesetzte Eisensalz löst man jetzt den Rückstand in Wasser, säuert mit 10 ccm Schwefelsäure an (1 : 10) und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei man nach und nach gesättigte Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zugibt. Die so erhaltene Lösung enthält weder Salizylsäure mehr, noch einen Ester derselben, noch einen Körper, der den Geschmack und die Reaktionen des Saccharins zu verdecken imstande wäre. Man schüttelt sie dreimal nacheinander mit dem halben Volumen Benzol aus, vereinigt die filtrierten Auszüge, verjagt das Benzol, und nimmt den Rückstand mit 2 ccm warmem Wasser auf. Mit einem Tropfen dieser Lösung stellt man die Geschmacksprobe an; bei positivem Resultate gibt man 2 ccm Natronlauge (1 : 10) hinzu, dampft ein und macht in bekannter Weise die Schmelze, indem man das Ganze 3 Minuten lang auf 270° erhitzt. Der Rückstand wird in Schwefelsäure gelöst, mit Benzol ausgeschüttelt u. s. w., und mit dem Rückstand die Reaktion auf Salicylsäure gemacht. Auf diese Weise gelingt der Saccharinnachweis in allen gegorenen Getränken, denen der Süßstoff in Mengen von nur 1—5 mg pro Liter auch vor der Vergährung zugesetzt wurde, noch nach mehreren Monaten. *C. A. Neufeld.*

E. v. Maier: Ein neuer Nachweis des Saccharins. (Farmaz. Journ. 1904, 43, 1089; Chem.-Ztg. 1904, 28, Rep. 270.) — Eine technische Unzulänglichkeit des Schmidt'schen Verfahrens ist die, daß die Schmelztemperatur nur wenig schwanken darf, weil sonst die Salicylsäure beeinflußt wird; auch die etwaige Anwesenheit von Salicylsäure im Untersuchungsobjekt macht die Reaktion hinfällig. Die vom Verf. vorgeschlagene Reaktion beruht darauf, daß metallisches Kalium oder Natrium beim Schmelzen mit schwefelhaltigen organischen Substanzen schwefligsaure Salze geben, die nach der Überführung in Sulfide mit Nitroprussidnatrium nachzuweisen sind. *G. Sonntag.*

Kopetzki: Bewegung der Pentosen und der stickstoffhaltigen Verbindungen während der Verarbeitung der Rüben und ihrer Produkte. (Deutsche Zucker-Industrie 1904, 29, 1672; Chem.-Ztg. 1904, 28, 328.)

F. Stolle: Über den Einfluß der Temperatur der Heizflächen auf die Zuckerzerstörung alkalischer Dicksäfte. (Deutsche Zucker-Ind. 1904, 29, 1701; Österr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1904, 33, 1014—1015)

Lubbock: Zinn in Demerara-Zucker. (Internat. Sugar Journ. 1904, 6, 356; Chem.-Ztg. 1904, 28, Rep. 213.)

Patente.

Tadensz von Lewicki in Warschau: Desinfektionsverfahren für die Diffusion von Rübenschnitzeln. D.R.P. 159715 vom 14. Juni 1903 (Patentbl. 1905, 26, 788). — Bekanntlich ist die Hauptursache der Störungen, welche in der Zuckerfabrikation bei der Diffusion vorkommen, hauptsächlich der Einwirkung von Bakterien zuzuschreiben, die mit den Rübenschnitzeln in die Diffusionsbatterie gebracht werden. — Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren, um die Desinfektion der frisch eingebrachten Schnitzel in einfacher, ausreichender und billiger Weise zu bewerkstelligen. Dieses Verfahren besteht nun darin, daß die den frischen Schnitzeln in dem neu gefüllten Diffuseur zugesetzte, event. in diesem Diffuseur erzeugte antiseptische Waschflüssigkeit jeweilig in den folgenden, frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseur gedrückt wird, ohne die Batterie vor der Erschöpfung ihrer Desinfektionskraft endgültig zu verlassen, sodaß die zur Desinfektion erforderliche Menge des Antiseptikums nur von Zeit zur Zeit ergänzt zu werden braucht. *A. Oelker.*

Gärungserscheinungen.

Em. Chr. Hansen: Grundlinien zur Systematik der Saccharomyceten. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt., 1904, 12, 529—538.) — Verf. hat auf Grund der Forschungen der letzten 20 Jahre ein neues System der Saccharomyceten aufgestellt. Die Familie der Saccharomycetes definiert Hansen folgendermaßen: Sproßpilze mit Endosporen- und reichlicher Hefezellenbildung. Typisches Mycel nur bei wenigen Arten. Jede Zelle kann als Sporenmutterzelle auftreten. Spore einzellig; Anzahl der Sporen gewöhnlich in jeder Mutterzelle 1—4, selten bis 12. Er unterscheidet ferner: A. Echte Saccharomyceten. 1. Gruppe. Die Zellen bilden in zuckerhaltigen Flüssigkeiten sofort Bodensatzhefe und erst weit später eine Haut, deren Vegetation schleimig, ohne Einmischung von Luft ist. Sporen glatt, rund oder oval, mit 1 oder 2 Membranen; Keimung durch Sprossung oder durch Keimschlauchbildung (Promyzel). Alle oder jedenfalls die meisten zu dieser Gruppe gehörigen Arten rufen Alkoholgärung hervor. Gattung I. Saccharomyces Meyen. Die mit einer Membran versehenen Sporen keimen durch Sprossung. Außer Hefezellenbildung bei einigen zugleich Myzel mit scharfen Querwänden. Gattung II. Zygosaccharomyces Barker. Zeichnet sich durch Kopulation der Zellen aus, stimmt im Übrigen mit der vorhergehenden Gattung übererein. Gattung III. Saccharomycodes E. Chr. Hansen. Durch die Keimung der mit einer Membran versehenen Sporen entwickelt sich ein Promycelium. Von diesen sowie von den vegetativen Zellen findet eine Sprossung mit unvollständiger Abschnürung statt. Mycelbildung mit deutlichen Querwänden. Gattung IV. Saccharomycopsis Schiönning. Die Spore besitzt 2

Membranen; im Üübrigen stimmen die Charaktere, insoweit sie bekannt sind, am nächsten mit denjenigen des Saccharomyces überein. 2. Gruppe. Die Zellen bilden in zuckerhaltigen Nährflüssigkeiten sofort eine Kahmhaut, welche der Lufteinmischung wegen trocken und matt ist und deutlich sich von der Hautbildung der 1. Gruppe unterscheidet. Sporen halbkugelförmig, eckig, hut- und citronenförmig, in den zwei letzteren Fällen mit einer hervorspringenden Leiste versehen, im Übrigen glatt; nur mit einer Membran; Keimung durch Sprossung. Die meisten Arten zeichnen sich durch ihre Esterbildung aus, einige rufen keine Gärung hervor. Gattung V. Pichia E. Chr. Hansen. Spore halbkugelförmig oder unregelmäßig und eckig. Keine Gärung; starke Mycelbildung. Gattung VI. Willia E. Chr. Hansen. Spore hut- oder citronenförmig mit stark hervorspringender Leiste. Die meisten Arten sind kräftige Esterbildner, einige wenige rufen keine Gärung hervor. B. Zweifelhafte Saccharomyceten. Monospora Metschnikoff und Nematospora Peglion. *H. Will.*

T. Chrzaszcz: Zur Kenntnis des Hefenwachstums in mineralischen Nährlösungen. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 144—149.) — Verf. hat die Angaben von Wildiers nachgeprüft. Wildiers hat beobachtet, daß bei Einsaat eines kleinen Quantums Hefe in eine gezuckerte mineralische Nährlösung keine Gärung und Vermehrung eintritt. Eine bisher unbekannte Substanz „Bios", von welcher die Vermehrung der Hefe abhängt, soll in diesem Falle fehlen. Von den rein dargestellten Präparaten wurde nach Wildiers Angaben eine Nährlösung vorbereitet. Nach dem Zusatz von $CaCO_3$ scheidet sich ein weißer Niederschlag von $Ca_3(PO_4)_2$ ab. Die Lösung wurde deshalb zur Hälfte filtriert, die andere mit dem ausgeschiedenen Niederschlag zu den Versuchen verwendet. Die nicht filtrierte Nährlösung war für die Hefe günstiger als die filtrierte und zwar bei Aussaat kleiner Hefemengen; bei größeren Hefemengen war das Wachstum und die Gärung in beiden Lösungen schnell und ziemlich gleich, doch konnte in der filtrierten eine Verspätung von einem Tag konstatiert werden. Nicht ohne Belang für die Geschwindigkeit und Kräftigkeit der Entwicklung ist, ob die Nährlösung mit Sauerstoff gesättigt ist oder nicht. Je höher die Flüssigkeitsschicht ist, desto langsamer verläuft der ganze Prozeß. Verunreinigungen der zu der Lösung verwendeten Chemikalien sowie das gewöhnliche destillierte Wasser hemmen das Hefenwachstum und die Gärung; ähnlich wirken z. B. Schwefelsäure oder ein Strychninsalz. Je weniger Phosphorsäure bezw. Kalk und Magnesium in der Lösung ist, desto schlechter geht die Hefenvermehrung und Gärung vor sich. Das Verhalten der verschiedenen Hefenrassen ist ein verschiedenes, insbesondere bei kleiner Aussaat. — Die Form und das Aussehen der Hefenzellen wird durch die Nährlösung beeinflußt; je ungünstiger die Bedingungen sind, eine desto mehr gestreckte Form zeigen die Hefenzellen. Die Zellen werden kleiner und deren Plasma ist entweder sehr stark granuliert oder es zeigt sich mehr homogen und gleichen dann die Zellen Dauerformen. — Verf. hat noch eine Reihe künstlicher Lösungen hinsichtlich ihres Nährwertes untersucht. Zusatz von Phosphorsaurer Magnesia und Phosphorsaurem Kalk begünstigen in hohem Grade die Hefenentwickelung. Eine Lösung mit Pepton verhielt sich nach Zusatz dieser Salze fast ganz gleich wie gezuckertes Hefenwasser. Alle diese Lösungen stehen jedoch hinter der Bierwürze, insbesondere bei Aussaat von minimalen Hefemengen. — Bei einer Aussaat von etwa 10—20 Zellen geht die Entwickelung manchmal ganz gut vor sich, ein anderes Mal bleibt sie aus. Calciumzusatz begünstigt das Hefewachstum nur dann, wenn der Kalk in Form von löslichem Phosphorsalz zugesetzt wird. Eisen in Form von Chlorid begünstigt weder das Hefenwachstum noch verhindert es dasselbe. *H. Will.*

N. C. Paulesco: Wirkung von Alkalisalzen auf die lebende Substanz. (Compt. rend. 1904, **138**, 1728—1729.) — Verf. untersuchte die Frage, ob zwischen dem Molekulargewicht der Salze der Alkalimetalle und denjenigen Mengen der

letzteren eine Beziehung besteht, welche imstande sind, die Entwickelung von Kohlensäure zu verhindern, wenn die Salze mit der gleichen Mengelebender Substanz eines einzelligen Wesens (z. B. Bierhefe) zusammengebracht werden. Die geringsten Mengen der Alkalisalze, welche auf die gleiche Menge von Bierhefe einwirken, sind folgende: 0,9 g Ammoniumchlorid, 1,4 g Ammoniumnitrat, 2,2 g Ammoniumsulfat, 2,3 g Monoammoniumphosphat [$(NH_4)H_2PO_4$], 2,5 g Diammoniumphosphat [$(NH_4)_2HPO_4$] — 1,4 g Kaliumchlorid, 2,1 g Kaliumbromid, 1,9 g Kaliumnitrat. (Kaliumchlorat, -sulfat, -mono- und -diphosphat hindern die Kohlensäure-Entwickelung nicht.) — 1 g Natriumchlorid, 1,8 g Natriumbromid, 1,5 g Natriumnitrat, 1,8 g Natriumchlorat, 2,39 g Natriumphosphat [$NaH_2PO_4 + H_2O$] (Natriumsulfat hindert nicht) — 2,3 g Rubidiumchlorid, 2,9 g Rubidiumnitrat. Teilt man das Molekulargewicht der Salze durch diese Zahlen $\times$ 100, so erhält man Quotienten, welche zwischen 0,4 und 0,6 schwanken. Es besteht also eine molekulare Beziehung zwischen der Wirkung dieser Salze und der lebenden Zelle bezüglich deren Kohlensäurebildung. Man erhält die Grenzdosen, wenn man das Molekulargewicht durch 0,55 dividiert oder mit 1,75 multipliziert. *H. Will.*

N. C. Paulesco: Einwirkung der Erdalkalisalze auf die lebende Substanz. (Compt. rend. 1904, **139**, 158—160.) — Verf. hat in gleicher Weise wie mit den Alkalisalzen auch mit den Erdalkalisalzen Versuche angestellt. Die geringsten Mengen derselben, welche die Kohlesäurebildung durch die Hefe verhindern, sind folgende: 0,97 g Calciumchlorid [$CaCl_2 + 6H_2O$], 0,95 g wasserfreies Calciumchlorid [$CaCl_2$], 1,90 g Calciumbromid, 1,39 g Calciumnitrat [$Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$], 1,37 g Strontiumchlorid [$SrCl_2 + 6H_2O$], 1,40 g wasserfreies Strontiumchlorid [$SrCl_2$], 2,40 g Strontiumbromid, 1,94 g Strontiumnitrat [$Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$], 1,88 g Baryumchlorid [$BaCl_2 + 2H_2O$], 1,85 g wasserfreies Baryumchlorid [$BaCl_2$]. — Baryumnitrat verhindert nicht. Diese Grenzdosen sind fast gleich den Molekulargewichten dividiert durch 1,10 oder multipliziert mit 0,875. Die Grenzdosen sind proportional den Molekulargewichten. Die mit den Magnesiasalzen erhaltenen Resultate weichen von dieser Gesetzmäßigkeit ab. Der Koeffizient 1,10 ist genau doppelt so groß wie der Koeffizient 0,55 bei den Alkalisalzen. Ein Molekül eines Erdalkalisalzes bringt also den gleichen Effekt hervor wie zwei Moleküle eines Alkalisalzes. *H. Will.*

Wender: Über die Entstehung des Fuselöls im Branntwein. (Österr. Brennerei-Ztg. 1904, 2, No. 2; Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 487—488.) Ref. Kausch, — Verf. gibt zunächst eine Zusammenstellung der bisher gemachten und in der Literatur niedergelegten Beobachtungen verschiedener Forscher über die Entstehung des Fuselöles im Branntwein. Darnach sind die Ansichten über den Ursprung des Amylalkoholes im Branntwein geteilt. Einerseits soll der Amylalkohol ein Produkt der normal verlaufenden Gärung sein, andererseits das Fuselöl ein Nebenprodukt der Gärung bilden, und zwar wenn die Hefe im Absterben begriffen ist. Andere Forscher schreiben die Bildung der Fuselöle einer durch besondere Bakterien hervorgerufenen Gärung zu. Perdrix und Beijerinck haben nachgewiesen, daß Granulobacter butylicum bei der Gärung den Isobutylalkohol, den steten Begleiter des Amylalkohols im Fuselöl, hervorbringt. Ferner stellten Pereire und Guignard denaturierten Spiritus in der Weise her, daß die in gewöhnlicher Weise erzeugten Maischen mit einem aus kalkhaltigen Gewässern isolierten amylozymen Pilz einer Gärung unterworfen wurden. Dieser Pilz ähnelt, rein gezüchtet, dem Amylobacter von van Tieghem und auch dem Buttersäurepilz von Pasteur. Nach Ansicht Märcker's kann geschwächte Hefe leicht die Bildung grösserer Mengen an Fuselöl erzeugen. Das gleiche tun nach Meinung dieses Forschers Bakterien. Sodann weist Wender auf die Untersuchungen von Raymann und Kruis hin, welche früher gleichfalls die Entstehung des Amylakohols auf unter ungünstigen Bedingungen auf-

bewahrte Hefen und ungünstige Gärungsverhältnisse überhaupt zurückführten. Die neuerdings von ihnen angestellten Versuche ergaben, daß weder eine ungünstige Zusammensetzung des Gärungssubstrates noch das Alter und der physiologische Zustand der Hefe die Bildung von Amylalkohol herbeiführen, sondern daß der Amylalkohol wahrscheinlich aus gewissen, nicht näher festgestellten Zuckerarten entsteht, die aus den Polysacchariden des Rohmateriales durch Hydrolyse erzeugt werden. *H. Will.*

W. Seifert und **R. Reisch:** Die Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 574—587.) — Die Glycerinbestimmung wurde nach der Methode von Zeisel und Fanto ausgeführt durch Umwandlung des Glycerins in Isopropyljodid und Auffangen des letzteren in alkoholischer Silbernitratlösung. Verff. gelangen zu folgenden Schlüssen: Die Glycerinbildung ist zurzeit der intensivsten Gärung und Hefevermehrung am größten und findet sonach in den ersten Stadien der Gärung statt, während sie gegen Schluß der Gärung nahezu auf Null herabsinkt. Die Glycerinbildung steht mit der Alkoholbildung in keinem Zusammenhang und ist das Glycerin als kein direktes Gärungsprodukt, sondern als Stoffwechselprodukt der Hefe anzusehen, dessen Menge von der Lebensenergie und Eigenart derselben abhängt. Die Anwesenheit größerer Mengen Alkohol vermag zwar die Glycerinbildung stark abzuschwächen, aber nicht vollständig zu verhindern. Stoffe, welche in günstiger Konzentration die Lebensdauer der Hefe zu steigern vermögen, wie beispielsweise Zucker, rufen gleichzeitig eine erhöhte Glycerinbildung hervor. *H. Will.*

Th. Bokorny: Über das verschiedene Gäraroma je nach den Gärungsbedingungen. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 482—484.) — Bei den Versuchen über den Verlauf der Gärung in konzentrierten Zuckerlösungen und bei Anwendung von viel Hefe ist dem Verf. aufgefallen, daß man recht verschiedenartigen Gärgeruch und Gärgeschmack erhalten kann, wenn man die Bedingungen ändert. Trotzdem nur mit Bierhefe gearbeitet wurde, konnte in einem Falle der deutlichste Malagaweingeruch und -geschmack erhalten werden, in einem anderen Falle kräftiger Geruch nach frisch gebackenem Brot, wieder ein anderes Mal angenehmer Obstgeruch u. s. w. Fruchtäther bilden sich regelmäßig bei der Gärung neben Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure. Der Geruch und Geschmack des Malagaweines kommen erst nach längerer Zeit zum Vorschein. Verf. vermutet nach seiner Versuchsanstellung, daß die im Absterben begriffene „Zymase" jene eigentümliche Gärung hervorruft, die von dem Aroma des Malagaweines begleitet ist. Von besonderen Bedingungen scheint auch die Entstehuug des charakteristischen Geruches nach frisch gebackenem Brot abhängig zu sein. Verf. hat denselben nie bei verdünnten Zuckerlösungen, dagegen häufig bei konzentrierten beobachtet, namentlich wenn sie einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt und mit viel Hefe versetzt waren. Versuche mit Gemischen, in welchen die alkoholische Gärung unmöglich war, z. B. wegen zu hoher Zuckerkonzentration oder wegen Abwesenheit gärungsfähiger Zucker, zeigten immer, daß dieses Aroma des frisch gebackenen Brotes dann gänzlich ausbleibt, wenn die Gärung selbst unterbleibt. Also ist es die „Zymase" selbst, welche das Brotgärungsaroma entwickelt. Die hohe angewandte Temperatur ist für diese Wirkung, d. h. die Erzeugung dieses Nebenproduktes der Gärung ungemein günstig. Es scheint, daß die „Zymase" im Zustand der Schwächung vielmehr von diesem Aroma erzeugt als bei normaler Beschaffenheit. *H. Will.*

J. Stoklasa: Über die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Pflanzenorganismen. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 86—95.) — Verf. gibt im wesentlichen eine Zusammenfassung seiner Untersuchungen über anaerobe

Atmung und den Nachweis eines gärungserregenden Enzyms im Pflanzenorganismus. Er kann mit absoluter Bestimmtheit erklären, daß der Prozeß der anaeroben Atmung der Pflanzenzelle eine unter Milchsäurebildung vor sich gehende alkoholische Gärung ist, deren Mechanismus in der Pfanzenzelle von der Art der in ihr vertretenen Kohlehydrate abhängig ist. Aus allen Befunden geht hervor, daß der anaerobe Stoffwechsel der Pflanzen im wesentlichen identisch ist mit der alkoholischen Hefengärung. Es findet sich dasselbe quantitative Verhältnis wie bei der alkoholischen Gärung. Die aerobe Atmung ist wahrscheinlich eine sekundäre Erscheinung; der primäre Vorgang ist die intramolekulare Bewegung der Atome im lebenden Molekül, verbunden mit der Umlagerung von Sauerstoff im Molekül. Bei Ausschluß von Luft ist bei der anaeroben Atmung keine Möglichkeit gegeben, die im lebenden Protoplasma reduzierte Atomgruppe — Alkohol — in seinem molekularen Aufbau durch Aufnahme von Sauerstoff zu fesseln, deshalb wird dieser neben Kohlendioxyd ausgeschieden. Bei hinreichendem Zutritt von Sauerstoff, also bei aerober Atmung, wird das gebildete Alkoholmolekül in statu nascendi derart gebunden, daß es unter Einwirkung von Sauerstoff durch Aerooxydasen zur Bildung neuer Teile des lebenden Protoplasmas benutzt wird, bei welchem Vorgang sich aber niemals Kohlendioxyd und Wasserstoff bildet. Die Umlagerung der Atome in dem Molekül der Glykose nennt Verf. „Glykolyse“, und dieser Prozeß wird durch glykolytische Enzyme hervorgerufen: Erstens durch ein Enzym „Alkoholase“ und zweitens durch ein Enzym „Laktolase“, welche die Milchsäurebildung verursacht. *H. Will.*

H. Alliot und **G. Gimel:** Einwirkung der Oxydationsmittel auf die Reinheit der industriellen Gärungen. (Compt. rend. 1904, **138**, 911—913.) — Verf. untersuchte den Einfluß von Oxydationsmitteln auf die Entwickelung der Butter- und Milchsäurefermente und damit auf die Reinheit der Alkoholgärung. Wasserstoffsuperoxyd steht hinsichtlich der bakteriziden Wirkung an der Spitze, doch wird man in der Praxis nur den Unterchlorigsaueren Kalk und das Mangansuperoxyd anwenden. Die Oxydationsmittel begünstigen gleichzeitig die Vermehrung der Hefe und schädigen damit das Alkoholerträgnis. Verf. empfiehlt daher deren Anwendung nur bei der Hefebereitung, um die Bakterien zu töten, die Vermehrung der Hefezellen zu beschleunigen und eventuell die Schweflige Säure, welche sich in der Maische entweder in freiem Zustand oder in Form von Schwefligsauerem Kali befindet, zu beseitigen. *H. Will.*

Vinz. Th. Magerstein: Das Wesen des Dr. Bücheler'schen Verfahrens zur Herstellung einer 24-stündigen Kunsthefe ohne Milchsäuregärung. (Österr. Brennerei-Ztg. 1904, 2, No. 5; Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 517—518.) Ref. Kausch. — Verf. bespricht das Bücheler'sche Verfahren und seine Vorzüge gegenüber dem bisher angewendeten Pilzsäureverfahren. Der für die Entwickelung erforderliche organische Aciditätsgrad (Säuregrad) wird nach dem Bücheler'schen Verfahren im Hefengut ebenso rasch als sicher in der gewünschten Stärke dadurch erhalten, daß man der Hefenmaische eine entsprechende Menge einer Mineralsäure (Schwefelsäure oder Phosphorsäure) gleich nach erfolgter Verzuckerung zusetzt. Die Säure zersetzt die in der Maische vorhandenen organischen Salze zu Mineralsalzen. Durch dieses einfache Verfahren wird ein reines organisch-saures Gärsubstrat geschaffen, die Entwickelung hefefeindlicher Bakterien unterdrückt und außerdem werden günstige Bedingungen zu einem proteolytischen Abbau des hochmolekularen und nicht diffusiblen Eiweißes in leicht assimilierbare Spaltungsprodukte gegeben. Vorzüge des neuen Verfahrens sind: Einfachheit, gepart mit Sicherheit, wobei der Brenner Ersparnis an Zeit, Arbeit und Kohlen macht. Ferner bleibt die schadenbringende Mauke bei den Tieren aus, welche mit Schlempe gefüttert werden, die aus nach diesem Verfahren behandelten Maischen erhalten wird. Ferner entfällt eine

Reihe bei der Milchsäurehefe erforderlicher Maßnahmen und der reine Gärungsverlauf in der Kunsthefe gibt Anwartschaft auf einen gleichmäßigen und sicheren Betrieb der Brennerei bei erhöhter Alkoholausbeute. Da bei der richtigen Handhabung des Säurezusatzes keine freie Schwefelsäure in der Hefemaische auftritt, so werden die Metallteile der Werksvorrichtungen bei diesem Verfahren auch nicht angegriffen.
H. Will.

W. Henneberg: Abnorme Zellformen bei Kulturhefen. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 150—153.) — Die Pathologie der Hefen ist erst sehr wenig erforscht, obgleich sicherlich manches auch für die Praxis zur Erklärung unregelmäßiger Erscheinungen von großer Wichtigkeit ist. Nach des Verf. Ansicht gehört z. B. die außergewöhnliche Fettbildung, die starke Glykogenansammlung, das Aufhellen des Plasmas bei zugleich eintretender Vergrößerung einzelner Fetttröpfchen sowie die unregelmäßige Zellvergrößerung und das beinahe Verschwinden der Zellhäute zu den Krankheiten der Kulturhefen. Der Fundort der in großer Zahl abgebildeten abnormen Zellen waren Reinkulturen, die nach dem Auswaschen in feuchtem Zustande bei verschiedenen Temperaturen in kleinen Flaschen mit Watteverschluß aufbewahrt wurden. Bei höherer Temperatur fanden sich die abnormen Zellen früher ein als bei den niederen. Durch die Wärme werden die Zellen allmählich abgetötet, darauf werden reichliche Mengen von Eiweißzersetzungsprodukten gebildet, die auf die wenigen überlebenden Zellen von Einfluß sind. Durch Verdunstung der Feuchtigkeit wirken die Stoffe in konzentriertem Zustande auf die lebenden Zellen ein. Parallelversuche mit größeren Flüssigkeitsmengen zeigten keine abnormen Zellen. Auch in Büchsenhefen, also in ziemlich trocken abgepreßten Hefen bilden sich solche Zellen. Der Verf. teilt Beobachtungen an solchen abnormen Zellen in hängenden Tröpfchen mit. Es entstehen sogar Amöbenformen. Die in dem Hefenbrei vorkommenden, als Reservezellen bezeichneten Zellen haben mit den bei untergärigen Hefen häufig zu beobachtenden und vom Referenten näher beschriebenen, nicht pathologischen Dauerzellen zwar eine äußerliche Ähnlichkeit, sind jedoch mit denselben nicht identisch. Die Aussprossung und das Verhalten ist bei beiden ganz verschieden. *H. Will.*

C. Wehmer: Über Kugelhefe und Gärung bei Mucor javanicus. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 277—280.) — Der Mucor javanicus erzeugt entgegengesetzt früheren Beobachtungen des Verf.'s neben Kugelzellen (durch Teilung und Spaltung wachsender Hyphen entstehende, einzellige vegetative Organe) auch „Kugelhefe" (durch Knospung entstanden), vorausgesetzt, daß die Luft völlig abgeschlossen ist. Die durch Hyphenzerfall entstehenden, bis 24 μ großen Kugelzellen sprossen direkt zu ebensolchen Knospen aus. Die Hefebildung, d. h. die Sprossung der Kugelzellen ist lediglich eine Hemmungserscheinung, bei genügendem Sauerstoffzutritt geht sie sofort in Hyphenbildung über. Kugelhefebildung und Gärung sind nicht von einander abhängige, sondern rein zufällig nebeneinander verlaufende Prozesse; gewöhnlich tritt zwar die Gärung im „Hefestadium" des Pilzes deutlicher hervor, sie wird aber gerade so gut durch die untergetauchten, morphologisch unveränderten Mycelien hervorgerufen. Die Gärung setzt bei M. spinosus und M. Rouxii lange vor Eintreten der Sprossungserscheinungen ein, diese selbst sind auch durchweg in der Minderzahl, sodaß die Gärwirkung offenkundig gerade so gut von den übrigen Pilzelementen (Mycelstücke, Kugelzellen, auskeimende Kugelzellen) ausgeht; ein gleichmäßiger Zerfall in knospende Zellen findet überhaupt nicht statt. Auch bei M. spinosus und Rh. tonkinensis ist das Mycel das gärungserregende. Gerade so verhalten sich nach anderen Versuchen M. piriformis, M. hiemalis und Rh. Oryzae; auch hier geht die Gasbildung allein oder vorwiegend von teils in Kugelzellen zerfallenden submersen Mycelien aus. M. javanicus ist ein kräftiger Gärungserreger; die Art ist wohl unter den Mucorineen eine der gärtüchtigsten. *H. Will.*

S. Kostytshew: Untersuchungen über die Atmung und alkoholische Gärung der Mucoraceen. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 490 bis 503 u. 577—589.) — Obschon die Produktion des Äthylalkohols im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist, müssen doch zwei Kategorien von Organismen scharf unterschieden werden. Zur ersten gehören Organismen, welche hauptsächlich Gärungserreger sind und deren Betriebswechsel sich durch das ökonomische Prinzip nicht regulieren läßt (typischer Vertreter: Sacch. cerevisiae). Zur zweiten Kategorie gehören Organismen, welche ausschließlich Oxydationserscheinungen hervorrufen und eine mehr oder weniger vollständige Verbrennung des Betriebsmateriales bewirken (typischer Vertreter: Aspergillus niger). Verf. beabsichtigte festzustellen, ob verschiedene Kategorien von Übergangsorganismen existieren, welche gleichzeitig mit der ausgiebigen Sauerstoffatmung auch Alkoholgärung hervorrufen. Die Untersuchungen beziehen sich auf Mucor stolonifer, Mucor mucedo und Mucor racemosus. Die wichtigsten Resultate derselben sind folgende: 1. Die echte Alkoholgärung ist auch bei guter Aeration durch hohe Werte von $\frac{CO_2}{O_2}$ zu erkennen; diese Regel bezieht sich nicht nur auf Hefe, sondern auch auf andere Organismen (Mucoraceen). 2. Wenn einOrganismus eine bedeutende Menge Kohlensäure bei Sauerstoffabschluß produziert, so berechtigt dieser Umstand noch nicht zur Annahme, daß man es mit der Alkoholgärung zu tun hat; die intramolekulare Atmung einiger Organismen (Mucor stolonifer) ist ebenfalls sehr ausgiebig. 3. Der Hauptunterschied zwischen intramolekularer Atmung und Alkoholgärung besteht darin, daß die Kurve der intramolekularen Atmung kein Maximum hat, die Ausgiebigkeit der Kohlensäure-Produktion nimmt in diesem Falle mit der Zeit regelmäßig ab. 4. Bei der Alkoholgärung der Mucoraceen kann Zucker ebensowenig wie bei der Alkoholgärung der Hefe durch andere Stoffe ersetzt werden. 5. Nach einer dauernden Sauerstoffentziehung kommt bei den untersuchten Mucor-Arten ein kurz dauernder, aber beträchtlicher Aufschwung der Größe $\frac{CO_2}{O_2}$ zum Vorschein. 6. Eine Stunde lang bei 100° dauernde Erwärmung des trockenen Zymins hat auf die Größe von $\frac{CO_2}{O_2}$ keinen Einfluß. Bei Sauerstoffabschluß produzieren die so getrockneten Präparate ebensoviel Kohlensäure wie bei Sauerstoffzutritt. Danach wird ein scharfer Unterschied zwischen Zymin und Acetondauerpräparaten der typischen Aeroben festgestellt. 7. Mucor stolonifer unterscheidet sich von den typischen Aeroben blos durch bessere Anpassung an die zeitweilige Anaerobiose. Mucor racemosus ist ein Gärungserreger. Mucor mucedo nimmt eine Mittelstellung zwischen den oxydierenden Organismen und den Gärungserregern ein. *H. Will.*

T. Krasnoselsky: Atmung und Gärung der Schimmelpilze in Rollkulturen. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 673—687.) — Der Zusammenhang zwischen Atmung und Gärung der Schimmelpilze war schon vielfach Gegenstand der Untersuchung. Festzustellen blieb noch, wie sich die Entwickelung der Schimmelpilze gestaltet, je nachdem sie kurze Zeit bald in eine sauerstofffreie, bald in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre gebracht wurden. Der Verf. benutzte zu seinen Versuchen Mucor spinosus und Aspergillus niger. Als Nährsubstrat diente entweder Pflaumendekokt (Glykose) oder eine Mischung von der Zusammensetzung: Kaliumphosphat (PO_4K_2H) 0,3 %, Magnesiumsulfat 0,1 %, Pepton 1 % mit Zusatz des einen oder des anderen Zuckers und 12—16 % Gelatine. Der Verf. gelangt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Mucor spinosus und Aspergillus niger geben an der Luft auf gärungsfähigem oder -unfähigem Substrate ähnliche Kohlensäureausscheidungskurven. 2. Auf gärungsfähigem Substrate verhalten sie sich verschieden gegenüber der Entziehung des Sauerstoffs. Mucor spinosus weist Hefenbildung auf und die Kohlensäure-Kurven zeigen, daß ein

Gärungsprozeß vor sich geht. Bei Aspergillus niger wird keine derartige Erscheinung beobachtet. 3. Mucor spinosus auf nicht gärungsfähigem Substrate und Aspergillus niger sowohl auf gärungsfähigem als auch auf nicht gärungsfähigem Substrate scheiden in Wasserstoff weniger Kohlensäure aus als an der Luft. Zuweilen scheiden sie nur Spuren von Kohlensäure aus. In diesem Zustande können sie lange lebendig (Mucor spinosus 67 Stunden, Aspergillus niger 141 Stunden) und zur weiteren Entwickelung bei Ersatz des Wasserstoffs durch Luft fähig erhalten werden. Tritt dieser Ersatz ein, so steigt die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure rasch und übertrifft manchmal die in normalen Verhältnissen an der Luft ausgeschiedene Menge. Diese starke Kohlensäure-Ausscheidung dauert nicht lange und fängt allmählich an, abzunehmen. 4. Mucor spinosus und Aspergillus niger auf den unter 3 bezeichneten Substraten verhalten sich zur Sauerstoffentziehung nur in der Hinsicht verschieden, daß bei ersterem die Kohlensäure-Ausscheidungsabnahme im Wasserstoff in den Versuchen mit alten Kulturen schärfer auftritt als in den Versuchen mit jungen Kulturen. Bei letzteren findet das Gegenteil statt. *H. Will.*

S. Condelli: Über die Spaltung der racemischen Weinsäure durch Aspergillus niger. (Gazz. Chim. Ital. 1904, **34**, II, 86—96). — Die racemische Weinsäure wird von Aspergillus niger am besten bei 35° zerstört, d-Weinsäure wird stärker bei niederer, l-Weinsäure mehr bei höherer Temperatur angegriffen. Meist wird gleichzeitig mit dem einen bezw. nach dem einen Enantiomorphen auch der andere zersetzt, und zwar in einem durch die Temperatur bedingten Grade. Es scheint, als ob die l-Form allmählich in die d-Form auf eine noch unbekannte Weise übergeht, wenn diese zu verschwinden beginnt. Die d-Form ist offenbar jederzeit den Pilzen zugänglich, während die l-Form anscheinend nur von den erstarkten Pilzformen angegriffen werden kann. *W. Roth.*

J. Nikitinsky: Über die Beeinflussung der Entwickelung einiger Schimmelpilze durch ihre Stoffwechselprodukte. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 517—518.) — Von den geprüften Pilzen (Mucor stolonifer, Aspergillus niger, A. flavus, Penicillium glaucum, Saccharomyces cerevisiae und S. rosaceus) ist gegen Oxalsäure nur Aspergillus niger verhältnismäßig resistent, der noch bei 1,5% ein kümmerliches Wachstum zeigt. Als Stickstoffquelle sind Ammonsalze der anorganischen Säuren bei größerer Konzentration der organischen Nährstoffe wenig wertvoll. Dagegen geben Weinsaures und Citronensaures Ammon reiche Ernten. Bei Verwendung von Kalisalpeter tritt nach einigen Kulturen Hemmung ein, die durch Marmor behoben werden kann. Betreffs der Kohlenstoffquelle ergab sich, daß Glycerin und Kohlenhydrate bei Verwendung von Ammoniumnitrat schnell eine starke hemmende Acidität durch Salpetersäure hervorrufen. Freie Weinsäure wirkte unter diesen Umständen wie Zucker, Chinasäure dagegen lieferte noch in der sechsten Kultur gute Ernten. Tartrate geben bald eine so starke Alkalität, daß Hemmung eintritt, die durch Säure behoben werden kann. In Lösungen mit Arbutinin wird das Wachstum von Mucor stolonifer und Penicillium bald völlig sistiert; Aspergillus niger ist resistenter. Bei Salicin hört das Wachstum aller Pilze schnell auf. Phloricin, Quercitrin und Glycyrrhicin hemmen nicht. Peptonlösungen sollen schon nach wenigen Kulturen durch alkalische Reaktion hemmen. Verf. zeigt ferner, daß die Ernte in späteren Kulturen größer ist als in der ersten. Gegenseitig beeinflussen sich die Pilze mehr oder minder. Alle antagonistischen Erscheinungen sind auf Aciditätsveränderungen zurückzuführen. *A. Spieckermann.*

Emil Chr. Hansen: Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der Alkoholfermente. XII. Eine vergleichende Untersuchung über die Bedingungen des vegetativen Wachstums und der Entwickelung der Fortpflanzungsorgane bei den Hefen und Schimmelpilzen der Alkoholgärung. (Zeitschr. ges. Brauw. 1903, **26**, 8—12 und 46—50)

Marie Leschtsch: Gärung und Atmung verschiedener Hefenarten in Rollkulturen. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 649—656; **13**, 22—28.)

K. Saito: Eine neue Art der chinesischen Hefe. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 153—161.)

Franz Schardinger: Acetongärung. (Wien. klin. Wochenschr. 1904, **17**, 207; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 99.)

M. Nikolski: Über den Einfluß der Nahrung von verschiedenen Kohlenhydraten auf die Entwickelung der Schimmelpilze. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 554—559 und 656—675.)

K. S. Iwanoff: Über die Wirkung einiger Metallsalze und einatomiger Alkohole auf die Entwickelung von Schimmelpilzen. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 139—144.)

Wein.

Bruno Haas: Über den Essigsäuregehalt der österreichischen und der italienischen Weißweine, sowie der Süßweine im allgemeinen. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1904, **7**, 775—792.) — Die flüchtigen Säuren im Wein bilden sich nicht erst bei der Gärung, sondern sind schon im frischen Traubensaft vorhanden, wie Roesler in Weinen der Klosterneuburger Versuchsstation nachgewiesen hat. Diese entstehen durch Oxydation des Alkohols, welcher teilweise bereits in frischen Mosten vorhanden ist, teilweise sich aber durch Zerstörung der Ester bildet, welche als Verbindungen einer Säure mit Alkohol aufzufassen sind. Bei Mosten aus angefaulten Trauben ist der Säuregehalt besonders groß. Ebenso wird viel Essigsäure gebildet, wenn die Trester mit Luft in Berührung kommen. Hauptsächlich entstehen die flüchtigen Säuren bei der Gärung des Mostes, doch ist die Menge derselben besonders von der vorherrschenden Hefenrasse und vom Luftzutritt abhängig. Auch beim Lagern des Weines erfolgt eine langsame Oxydation des Alkohols zu Essigsäure infolge des Luftzutritts, wodurch sich der größere Gehalt der alten Weine an flüchtigen Säuren erklärt. Die Essigsäure ist nicht die einzige, wenn auch die hauptsächlichste flüchtige Säure. Neben ihr kommen noch in geringen Mengen Buttersäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Pelargonsäure, Ameisensäure und in kranken Weinen Propionsäure und Valeriansäure vor. Wenn man die übermäßige Entstehung von Essigsäure, also den Essigstich, frühzeitig erkennt, so kann man der weiteren Entwickelung der Essigsäure durch Pasteurisieren oder Abziehen in ein geschwefeltes Faß vorbeugen. Es ist nur die Frage, wie der Beginn des Essigstichs zu erkennen ist. Babo und Mach ziehen den Geruchs- und Geschmackssinn hierbei zu Rate, doch lassen diese oft im Stiche, zumal wenn alkohol- und extraktreiche Weine vorliegen, wodurch die Essigsäure verdeckt werden kann. Andererseits kann ein größerer Gehalt an Essigäther die Anwesenheit größerer Mengen Essigsäure vortäuschen. Jedoch beträgt der Gehalt an in Esterform vorhandener Essigsäure selbst in alten Weinen nach Mach und Portele nicht mehr als 0,2 g im Liter. Durand will den Essigstich dadurch nachweisen, daß er aus den mittleren Partien des Fasses mittels einer sterilisierten Pipette 30 ccm in einen sterilisierten Erlenmeyer-Kolben gibt und bei 25—28° vier Tage stehen läßt. Liegt Essigstich vor, so bildet sich alsbald eine Mykodermaschicht. Diese Methode dauert jedoch zu lange und es ist daher die Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation im Wasserdampfstrome vorzuziehen. Dabei gilt die Norm nach Babo und Mach, daß Tisch- und Tafelweine mit 1,2—1,3 g Essigsäure im Liter als etwas stichig, Weine mit 1,5 g als stark stichig zu bezeichnen sind. Bei starken und süßen Dessertweinen liegt die Grenze bei 1,8 g im Liter. Bei den von C. Schmitt untersuchten, an flüchtigen Säuren reichen, alten Weinen des Nassauschen Kabinettskellers soll die

Essigsäure in Verbindung mit einem noch unbekannten organischen Körper vorhanden sein. M. Trillat hält diese Körper für Verbindungen von Essigsäure mit Acetaldehyd oder Acetal, die durch Destillation im Wasserdampfstrom in ihre Komponenten gespalten werden. Eine wichtige Rolle spielt auch die durch das Schwefeln entstandene Schweflige Säure, die nach C. Schmitt als aldehydschweflige Säure vorhanden ist und ebenfalls durch Wasserdampf gespalten wird. Diese vermehrt den Gehalt an flüchtigen Säuren und kann im Destillate durch Titration mit Jodlösung bestimmt werden. Der große Gehalt der von C. Schmitt untersuchten Nassauschen Kabinettsweine an flüchtigen Säuren erklärt sich durch den Gehalt an Schwefliger Säure. In der Versuchsstation Klosterneuburg sind nun die Erfahrungen über den Gehalt der in den letzten fünf Jahren untersuchten österreichischen Weine an flüchtigen Säuren zusammengestellt worden. Verf. hat diese Beobachtungen in vier ausführlichen Tabellen zusammengefaßt, von denen die erste die Weißweine, die zweite die Rotweine und die beiden letzten Süßweine betrifft. Dabei kommt er zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Österreichische Weißweine mit einem Gehalt von 1,2 g flüchtigen Säuren im Liter sind nicht zu beanstanden. Bei einem Gehalte von 1,21 bis 1,30 g flüchtiger Säure sind dieselben auch nicht zu beanstanden, wenn sie 20 g Extrakt im Liter enthalten. Sind die Mengen an flüchtiger Säure größer als 1,3 g oder liegen sie zwischen 1,21—1,3 g bei weniger als 20 g Extrakt, so sind die Weine als essigstichig zu bezeichnen. 2. Österreichische Rotweine mit einem Gehalt von 1,5 g flüchtiger Säure sind nicht zu beanstanden. Bei 20 g Extrakt sind auch Weine mit 1,51—1,60 g flüchtiger Säure nicht zu beanstanden. Bei einem Gehalte von mehr als 1,6 g flüchtiger Säure oder von 1,51—1,60 g Säure und weniger als 20 g Extrakt im Liter sind die Weine als essigstichig zu bezeichnen. 3. Bei Süßweinen ist ein Gehalt von 1,7 g flüchtiger Säure als höchste Grenze anzunehmen. Alte, deutsche Edelweine, welche mehr als 10 Jahre lagern, werden von diesen Bestimmungen nicht getroffen. Die weit verbreitete Meinung, daß ein Wein um so leichter essigstichig wird, je geringer sein Alkoholgehalt ist, scheint nach den Ausführungen des Verf's. sowohl bei Weißweinen, wie bei Rotweinen nicht zu Recht zu bestehen. Diese Ansicht ist vielmehr auf die größere Anzahl der minderwertigen Weine zurückzuführen, die stets zur Untersuchung gelangen. Zum Schluß bespricht Verf. kurz eine Zusammenfassung über Untersuchungen italienischer Weine auf ihren Gehalt an flüchtiger Säure, wie sie von L. Roesler ausgeführt worden sind. Danach sind diese Weine bei einem Alkoholgehalt von 15 Vol.-% bezüglich ihres Gehaltes an flüchtigen Säuren ebenso zu beurteilen wie die österreichischen Weine. Enthalten Weine bei 15 Vol.-% mehr Essigsäure, so rührt das daher, daß die Trester vor dem Pressen längere Zeit mit Luft in Berührung gewesen sind, denn bei einem Gehalt von 15 Vol.-% Alkohol kann nach Pasteur ein Wachstum des Essigpilzes nicht mehr stattfinden. Bei solchen Weinen ist Vorsicht zu beobachten, wenn sie als Verschnittweine benutzt werden sollen, da der Essigstich durch den starken Extraktgehalt geschmacklich leicht verdeckt wird.

A. Behre.

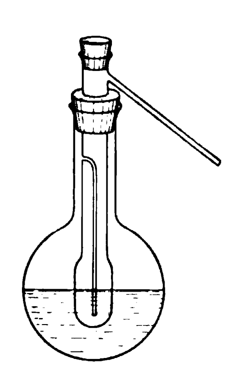


Fig. 14.

Emm. Pozzi-Escot: Kleiner Laboratoriumsapparat für Dampfdestillationen. (Bull-Soc. Chim. 1901, [3], **31**, 932.) — Wie die nebenstehende Abbildung (Fig. 13) zeigt, besteht der Apparat aus einem Kolben (1 l), dem ein etwa 14 bis 18 mm weiter und 300 mm langer Zylinder mit Zu- und Ableitungsrohr für den Wasserdampf eingefügt ist. Er kann in vielen Fällen verwendet werden, besonders auch zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in alkoholischen Getränken.

A. Hebebrand.

L. Mathieu: Über den Gehalt der Süd- und Süßweine an Kaliumsulfat. (Revue intern. falsif. 1904, **17**, 78—88.) — Die Abhandlung war als technische Unterlage für eine Neuregelung der gesetzlichen Bestimmung über den Gehalt der Süßweine an Kaliumsulfat bestimmt; sie enthält in dem vorliegenden Teil zunächst die Beschreibung der Herstellung und Behandlung dieser Weine und statistische Mitteilungen über ihre Zusammensetzung. Die Süßweine werden bereitet entweder durch Gärung aus zuckerreichen Mosten, die teils aus am Stock oder nach der Ernte getrockneten Trauben, teils durch Konzentration gewonnen wurden; oder aus gezuckerten, stumm geschwefelten oder mit Alkohol versetzten Mosten; oder durch Zusatz von Zuckersyrup zu vergorenem Wein. Wegen des starken Konzentrierens oder Schwefelns der Süßweine enthalten sie schließlich eine beträchtliche Menge von Kaliumsulfat, die bei älteren (länger konservierten Weinen) die Grenzzahl von 2 g Kaliumsulfat übersteigen kann, ohne daß der Wein gegipst zu sein braucht. Die Quellen für die im Wein enthaltene Schwefelsäure sind die in den Trauben vorhandenen Sulfate und die auf künstliche Weise in den Wein gebrachten, herrührend vom Schwefeln der Stöcke oder durch deren Behandlung mit sulfathaltigen Mitteln, vom Gipsen der Moste oder Weine und von der Behandlung der Weine oder Fässer mit Schwefliger Säure oder Sulfiten. Der natürliche Gehalt der Moste an Sulfat kann im allgemeinen höchstens 0,6 g betragen, der durch natürliche Verdunstung innerhalb von 10 Jahren im allgemeinen 1,5 g nicht übersteigen wird, bei künstlich konzentrierten Weinen aber 2,4 g erreichen kann. Auch unter den für die Vermehrung des Sulfatgehalts günstigsten Bedingungen wird der Gehalt bei 10 Jahre alten Weinen 5 g nicht übersteigen, dagegen kann diese Zahl bei noch älteren Weinen sich beträchtlich erhöhen. *G. Sonntag.*

P. Carles: Die Verminderung des Gehaltes an Schwefliger Säure in Weißweinen. (Journ. Pharm. Chim. 1904, [6] **20**, 551—557.) — Die Schweflige Säure existiert im Wein teils frei, teils gebunden; ihre Entfernung bezw. Verminderung ist aus hygienischen und anderen Gründen wünschenswert. Diese kann man durch Lüftung der Weine erreichen, wie die Versuche des Verf. beweisen, indessen sind dabei die Ergebnisse ungewiß; bei feineren Weinsorten ist eine solche überhaupt nicht anwendbar. Zuverlässiger wirkt die Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, wodurch die Schweflige Säure zerstört wird. Durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds wird die Farbe der Weine leicht vertieft, der Geruch nach Schwefliger Säure verschwindet, das Bukett tritt mehr hervor, der Geschmack wird weicher und voller. Naturweine vertragen die Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd besser als verschnittene Weine. Bei Anwendung von nicht mehr als 3 ccm der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung pro Liter tritt keine Schädigung der Weine ein. Bei Überschreitung dieser Menge macht sich jedoch eine solche geltend; die Weine werden fade und manchmal sogar leicht bitter. *C. A. Neufeld.*

Alph. Vallet: Über einen Fall von Vergiftung durch arsenhaltigen Wein. (Journ. Pharm. Chim. 1904, [6] **20**, 541—543.) — Eine ganze Familie erkrankte auf Genuß eines Weines unter Symptomen der Arsenvergiftung. Die Untersuchung, bei welcher zur Zerstörung der organischen Substanz das Verfahren von Fresenius und Babo sich bewährte, ergab in den beiden verdächtigen Weinproben einen Gehalt von 0,036 und 0,042 g Arsenige Säure im Liter. Nachforschungen über den Ursprung des Arsens führten zu der Entdeckung, daß dem Weine vom Lieferanten zum Zwecke der Konservierung und zur Verbesserung der Farbe Schwefelsäure zugesetzt worden war, welche nicht weniger als 4,17 g Arsenigsäureanhydrid im Liter enthielt. *C. A. Neufeld.*

P. Mazé und **A. Perrier:** Über die Erzeugung von Mannit durch die Bakterien der Weinkrankheiten. (Annal. Instit. Pasteur 1903, **17**,

587—598.) — Verff. haben mit einem aus umgeschlagenem Wein gezüchteten anaeroben Bakterium Versuche über die Entstehung des Mannits angestellt. Bei anaerober Vergärung von Glykose und Fruktose erzeugte diese Art aus je 100 g verschwundener Substanz folgende Gärungsprodukte:

Aus	Kohlensäure	Äthylalkohol	Essigsäure	Milchsäure	Mannit
Glykose	25,8	19,8	8,3	40,3	—
Fruktose	10,7	2,9	13,2	14,4	55,3

Das Verhältnis von Alkohol zu Kohlensäure beträgt 0,76, ist also erheblich geringer als bei der alkoholischen Gärung der Hefe. Die Milchsäure wird aus dem Zucker gebildet. Betreffs der Essigsäure nehmen Verff. an, daß sie aus dem Alkohol nach der Gleichung $C_2H_6O + H_2O = C_2H_4O_2 + 2\,H_2$ entstehe und daß der Wasserstoff etwa vorhandene Fruktose zu Mannit reduziere. Nimmt man eine Umrechnung vor, so ergibt sich, daß die großen Abweichungen in der Vergärung der beiden Zucker betreffs der Essigsäure und des Alkohols lediglich auf die durch die Reduktion der Fruktose ausgelösten Vorgänge zurückzuführen sind. Die Bakterie ist vermutlich mit der von Gayon studierten identisch. *A. Spieckermann.*

P. Mazé und **P. Pacottet:** Untersuchungen über die Bakterien der Weinkrankheiten. (Annal. Instit. Pasteur 1904, **18**, 245—263.) — Verff. haben aus umgeschlagenen, bitteren und fadenziehenden Weinen eine ganze Reihe von Bakterien und Kokken gezüchtet, die meist vergesellschaftet vorkommen. Sie sind fast alle einer anaeroben Lebensweise angepaßt, bilden keine Sporen, werden durch 10 Minuten langes Erwärmen auf 65° getötet, entwickeln sich in Gelatine schlecht und verflüssigen sie nicht. Sie wachsen am besten in Zuckerrübenabkochung. Ihre Gärungsprodukte sind die gleichen. Sie bestehen aus Kohlensäure, Äthylalkohol, Essig-, Milch- und vielleicht Spuren Bernsteinsäure und bei Gegenwart von Fruktose aus Mannit. Hefe hindert sie in der Entwickelung nicht, während diese andererseits durch sie gehemmt wird. In Zuckerlösungen lassen sich allerdings nicht alle Erscheinungen der kranken, insbesondere der bitteren Weine mit den Reinkulturen dieser Bakterien erzeugen. Doch muß man berücksichtigen, daß die Ernährungsverhältnisse im Wein wesentlich andere sind und in kranken Weinen anscheinend immer Bakteriengesellschaften leben. Hoher Zucker- und Stickstoffgehalt begünstigen das Erkranken der Weine. *A. Spieckermann.*

Theodor Roettgen: Untersuchung zollbegünstigter roter Verschnittweine. (Weinbau und Weinhandel 1904, **22**, 460.) — Verf. untersuchte 5 verschiedene Rotweine ausländischen Ursprungs, von denen der letzte keine nähere Bezeichnung trug. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung der Weine	Alkohol Vol.-%	Extrakt	Asche	Gesamtsäure	Flüchtige Säure	Milchsäure	Schwefelsäure	Zucker	Gerbstoff
1	Benicarlo	12,69	3,4360	0,2984	0,64	0,215	0,2721	0,0391	0,3394	0,2969
2	Priorato 1900 . . .	12,85	3,3434	0,3004	0,68	0,231	0,2595	0,0403	0,2822	0,2160
3	Priorato 1901 . . .	13,53	3,4768	0,3054	0,64	0,210	0,2592	0,0362	0,3547	0,3390
4	Priorato 1902 . . .	13,06	3,7106	0,3114	0,62	0,217	0,3076	0,0356	0,5083	0,2380
5	Ohne Bezeichnung .	13,41	3,1838	0,3872	0,59	0,215	0,1345	0,0978	0,6760	0,0964

Der Gehalt an Gesamtsäure und Gerbstoff liegt bei diesen Weinen in den normalen Grenzen, und auch der Milchsäuregehalt, der ja mit dem Säureverlust in engem Zusammenhange steht, entspricht demjenigen unserer Rotweine. Dagegen sind diese

Weine alle als stichig zu bezeichnen, was mit dem längeren Belassen des Mostes auf der Maische zusammenhängt. Der Essigsäuregehalt sollte eigentlich 0,18 % nicht übersteigen. Extrakt, Asche und Alkohol sind höher als bei unseren Rotweinen. Der hohe Zuckergehalt begünstigt die weitere Bildung der Essigsäure. Die Schwefelsäure kommt durch das Gipsen der Maische in die Rotweine. Der Wein No. 5 ist zu stark gegipst worden, sodaß er zu beanstanden ist. Die Käufer solcher Weine müßten darauf dringen, daß in die Kaufbedingungen eine Klausel aufgenommen wird, wonach der Schwefelsäuregehalt den Anforderungen unseres Weingesetzes entsprechen muß. *A. Behre.*

O. Gabrilowitsch: Zur Untersuchung über Medizinalweine. (Farmazeft 1903, **11**, 515—516, 545—547 u. 581—583.) — Im Jahre 1901 untersuchte Verf. einen häufig in der Volksmedizin gebrauchten Wein, der unter dem Namen griechischer „Santurinscher" Wein in Flaschen von etwa 710 ccm zu 1,20 Mk. verkauft wird. Von 5 Proben dieses zu verschiedenen Zeiten gekauften Weines enthielten 4 Salicylsäure in genügender Menge, um Krystalle von ihr zu erhalten. Alle 5 Proben waren mit Karamel und einem unschädlichen Pflanzenfarbstoff gefärbt und mit Rohrzucker versüßt. Der Wein war süß und hatte einen schwachbitteren Nachgeschmack. Die weitere Untersuchung ergab, daß der Santurinsche Wein nichts Gemeinsames mit den griechischen Weinen hat, sondern eine schädliche Fälschung darstellt. Ferner hat Verf. 5 palästinische Weinproben der Firma „Karmel" untersucht und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Bezeichnung der Weine	Spezif. Gewicht	Alkohol		Extrakt	Fixe Säure	Glycerin	Zucker	Asche	Schwefelsäure (SO_3)	Phosphorsäure (P_2O_5)
		Vol.-%	Gew.-%	g in 100 ccm						
Alicant	1,031	16,24	13,15	13,44	0,49	0,23	11,00	0,25	0,032	0,029
Esra	1,027	15,40	12,46	12,96	0,46	0,35	9,86	0,29	0,036	0,020
Wermutti	1,012	19,49	15,83	9,55	0,44	0,23	7,49	0,23	0,038	0,031
Sauternes	0,993	13,05	10,54	2,89	0,62	0,39	—	0,18	0,035	0,032
Kognak	0,950	44,85	—	1,793	—	—	—	0,183	—	—

Konservierungsmittel, wie Salicylsäure und Schweflige Säure, künstliche Farbstoffe, schädliche Metalle, wie Arsen, Blei und Kupfer und Fuselöl wurden in keiner Probe gefunden. Die drei ersten Weine: Alicant, Esra und Wermutti gehören zu den Süßweinen, Sauternes zu den durch natürliche Gärung erhaltenen. Da diese Weine echte Weine darstellen und von der Firma „Karmel" die wichtigsten Bestandteile derselben in beigefügten Listen richtig angegeben werden, nach welchen sich der Arzt wie der Apotheker richten können, so kann man diese Weine als für medizinische Zwecke brauchbare erklären. *A. Rammul.*

Die Unzulässigkeit der sogen. Rückverbesserung. (Weinbau u. Weinhandel 1904, **22**, 431.)

Nochmals die Rückverbesserung. (Weinbau u. Weinhandel 1904, **22**, 449.)

Th. W. Fresenius: Zur Rückverbesserungsfrage. (Weinbau und Weinhandel 1904, **22**, 469—470.)

Vorverbesserung und Rückverbesserung. (Weinbau u. Weinhandel 1904, **22**, 477—478.)

Anträge zum Nahrungsmittelbuch. (Weinbau u. Weinhandel 1904, **22**, 431—432.)

Lehmann: Das neue Schönungsmittel Kasein. (Weinbau u. Weinhandel 1904, **22**, 433—435.)

R. Schandler: Über den Böcksergeschmack der Weine. (Weinbau u. Weinhandel, 1904, **22**, 432.)

Mostuntersuchungen aus dem Bezirke Dürkheim. (Weinbau u. Weinhandel 1904, **22**, 424.)

N. E. Joannisiani: Zur Charakteristik der Kachetiner Weine. (Dissertation Petersburg 1904; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 387.)

Gebrauchsgegenstände.

Papier und Gespinstfasern.

W. Herzberg: Holzschliffnachweis. (Mitteil. Kgl. Materialprüfungsamt 1904, **22**, 293—294.) — Bringt man Phloroglucinlösung auf holzschliffhaltiges Papier, so entsteht eine ganz allmählich an Tiefe zunehmende Rotfärbung, wobei einzelne dickere Fasern besonders hervortreten und durch ihre dunklere Färbung auffallen; der Fleck erscheint gewissermaßen faserig gefärbt. Ist indessen kein Holzschliff, sondern ein Farbstoff, wie Metanilgelb vorhanden, so entsteht der Fleck erheblich schneller und das Papier zeigt keine faserige, sondern gleichmäßige Färbung. Der Fleck verblaßt ziemlich bald und umgibt sich mit einem violetten Hofe, während Holzschliffflecken langsamer verblassen, ohne sich mit einem Hof zu umgeben. In Zweifelfällen, namentlich bei holzschliffhaltigen und gleichzeitig gefärbten Papieren befeuchte man diese noch mit Salzsäure allein; entsteht hierdurch keine Färbung, so rührte die Rotfärbung bei der Behandlung mit Phloroglucinlösung von verholzten Fasern her, färbt sich das Papier aber schon durch Salzsäure allein rot, so ist Farbstoff vorhanden und dann ist mikroskopische Prüfung angezeigt, da die Farbstoffreaktion unter Umständen die Holzschliffreaktion verdecken kann. *C. Mai.*

C. Bartsch: Fettdichtigkeit von Pergamentpapieren. (Mitteil. Kgl. Materialprüfungsamt 1904, **22**, 290—291.) — Fettdichte Pergamentpapiere sollen daran zu erkennen sein, daß sie beim Erhitzen über einer Flamme stellenweise blasenartig aufgetrieben werden, oder sie sollen beim Verreiben von einigen Tropfen Terpentinöl nichts durchschlagen lassen. Durch vergleichende Versuche wurden diese beiden Verfahren auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Es zeigte sich, daß ein Pergamentpapier sehr wohl für ein Fett (Butter, Schmalz) undurchlässig, für ein anderes dagegen (Speck) durchlässig sein kann. Diejenigen Pergamentpapiere, die bei der Prüfung mit Terpentinöl nicht durchschlagen, sind sicher fettdicht für Speck, Schmalz und Butter. Einen besonderen Vorteil bietet die Terpentinölprobe noch in der Hinsicht, daß sie die im Pergamentpapier vorhandenen Löcher, die die Ursache des häufig vorkommenden punktweisen Durchdringens sind, deutlich anzeigt, während die Blasenprobe dies in keiner Weise und der praktische Versuch weniger deutlich anzeigt. Die Blasenprobe läßt im allgemeinen auf die Fettdichtigkeit eines Pergamentpapieres schließen, es gibt aber auch einerseits solche, die, ohne Blasenbildung zu zeigen, fettdicht sind, und andererseits solche, die trotz Blasenbildung, nicht als vollständig fettdicht angesehen werden können. *C. Mai.*

Wilhelm Szigeti: Einwirkung von mit säurehaltigen Tinten geschriebenen Schriftzügen auf Papier. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 691.) — Es ist bekannt, daß mit Citronensäure u. s. w. auf Papier geschriebene Zeichen beim Erwärmen deutlich mit brauner Farbe hervortreten, da an den beschriebenen Stellen des erwärmten Papieres Verkohlung eintritt. — Schreibt man mit einer säurehaltigen (HCl) Tinte auf Papier und bringt mit der trockenen Schrift ein unbeschriebenes Papier in einem Buch oder einer Kopierpresse in enge Berührung, so kann man bereits nach 5 Minuten durch Erwärmen des unbeschriebenen Blattes die Schriftzüge darauf

deutlich hervorrufen, z. B. auch an der Innenseite von Briefumschlägen. Die unsichtbare Schrift ist haltbar und läßt sich auch nach längerer Zeit noch entwickeln. Säurefreie Tinten zeigen diese Wirkung nicht. *C. Mai.*

A. Holle: Zerstörung von Baumwollfasern durch Pilzwucherungen. (Zeitschr. Farben- und Textilind. 1905, **4**, 144.) — Die untersuchten kranken Baumwollfasern waren von Pilzen durchwuchert, die meist keine natürliche Färbung besaßen, wohl aber durch künstliche Färbung sichtbar gemacht werden konnten. Die Schädlinge der Rohbaumwolle bestehen meist aus Pilzcellulose, einer cellulosenähnlichen Substanz, die mit Jod keine Violettfärbung gibt. Ihre Fortpflanzung geschieht durch Sporen, die den Fasern anhaften. Es wurde ferner festgestellt, daß die noch von der harten Schale umschlossenen Samen von Pilzen durchwuchert sein können und daß solche Samen, die keimfähig sind, die Krankheit auf die neue Pflanze zu übertragen vermögen. Die in der Kapsel enthaltenen Fasern können vom Samen aus infiziert sein. *C. Mai.*

J. Merritt Matthews: Die Wirkung alkalischer Waschmittel auf die Festigkeit von Wollgarnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, **24**, 659 bis 662.) — Die Versuche, deren Ergebnisse in verschiedenen Tabellen angeführt sind, bezogen sich auf die Feststellung der Einwirkung von Seife und Alkalilösungen auf Zugfestigkeit, Elastizität, Glanz, Reinheitsgrad u. s. w. von Wollgarn, das mit Hilfe einer Schweinefett und Borax enthaltenden Emulsion versponnen war und das etwa 0,1 % Eisen enthielt. Letzteres gelangt von den Spinnmaschinen auf das Garn und es ist praktisch schwer möglich, ein eisenfreies Garn zu gewinnen. Die Menge von Fett und Schmutz betrug 6 %. Geprüft wurde das Verhalten von heißem Wasser, ½ %-iger Seifenlösung, Sodalösung und Natronlauge bei 60°, sowie von Ammoniak und Boraxlösungen. Es ergab sich, daß Seifenlösung am besten geeignet ist, Fett, Schmutz und Eisen zu entfernen und zwar in schwächeren Lösungen und bei niedrigeren Temperaturen, als mit Soda oder Ammoniaklösungen. Die Annahme, daß das zum Ölen der Wolle benutzte Fett möglichst frei von unverseifbaren Substanzen, Mineralöl u. s. w. sein müsse, ist irrig, nur muß es leicht emulgierbar sein. Das natürliche Wollfett selbst besteht zum größten Teil aus unverseifbaren Substanzen und gerade es wird durch Seifenlösung leicht entfernt. Dies führte zur Aufstellung des Begriffes „Emulgierbarkeits-Äquivalent“ eines Öles. Zu dessen Bestimmung wird eine Probe des mit der zu prüfenden Emulsion versponnenen Garnes gewogen, 20 Minuten bei 60° mit 0,5 %-iger Seifenlösung behandelt und nach dem Auswaschen und Trocknen wieder gewogen, wodurch der Gesamtwaschverlust erfahren wird. Eine gleiche Probe wird dann 20 Minuten bei 60° mit Wasser behandelt und nach dem Trocknen wieder gewogen; das Emulgierbarkeits-Äquivalent ist dann das Verhältnis zwischen der Gesamtmenge der durch Seifenlösung bei 60° und der durch Wasser bei der gleichen Temperatur entfernbaren Substanzen. Wenn durch Wasser allein alles Öl entfernt wird, so ist das Emulgierbarkeits-Äquivalent 100 %. — Mineralöle und Wollfett, obwohl beide unverseifbar, aber leicht emulgierbar, eignen sich daher zur Herstellung von Wollölen. *C. Mai.*

O. Meister: Rhodanverbindungen zur Verbesserung der Haltbarkeit chargierter Seide. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 723—725.) — Seidenfäden, die mit den höchsten vorkommenden Graden der Zinn-Phosphat-Silikat-Charge beschwert und die an der Sonne nach 14 Tagen völlig zerstört waren, wurden mehrere Monate lebensfähig erhalten, wenn sie in dem schwach saueren Avivierbade nach dem Färben einen Zusatz von etwa 1 % des Seidengewichtes an Rhodansalz erhalten hatten. Gewebestücke, bei denen die hochchargierte Trame den Schutzüberzug von Rhodansalz trug, blieben in den Schußfäden nach mehrmonatiger Belichtung

gut, während die Kettenfäden beim schwächsten Zug auseinander brachen. Ein Stoff, der, mit Rhodansalz behandelt, sich dauerhaft erwies, ging zugrunde, als ihm das Rhodanschutzmittel durch Waschen entzogen wurde, während ein ungewaschenes Vergleichsstück der Belichtung Widerstand leistete. Gegenstände, die infolge ihrer Bestimmung dem Sonnenlichte nicht entzogen werden können, wie Sonnenschirme, Fahnen u. s. w. werden mit der Rhodanbehandlung jetzt chargierungsfähig; auch alle anderen Verwendungen der Seidenstoffe für Kleider, Möbel u. s. w. werden aus der haltbar gemachten Charge großen Vorteil ziehen und die Beunruhigung, die die geringe Haltbarkeit der zinnbeschwerten Seidenwaren erzeugt hatte, wird sich legen. *C. Mai.*

O. Meister: Die spontanen rötlichen Flecken auf chargierter Seide. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 528—529.) — Es wurde experimentell festgestellt, daß die beim Lagern von Seidenstoffen auftretenden rötlichen Flecken, als deren Ursache man schon früher die Berührung mit Schweiß erkannt hatte, dadurch zu stande kommen, daß Spuren von Kupfer auf katalytischem Wege aus Natriumchlorid oder der durch die Säure der Avivage daraus gebildeten Salzsäure Chlor frei machen, das dann die Zerstörung des Farbstoffes und der Seide veranlaßt. Es erklärt sich daraus auch, warum in Frankreich und Italien die Flecken so besonders häufig auftreten, weil dort Kupfermünzen vielfach mit den Fingern in Berührung kommen und der Schweiß dadurch doppelt wirksam wird; auch kommt vielleicht das Bespritzen der Reben mit Kupfersalzen dort in Betracht, oder die Verwendung kupferhaltiger Pinkbäder, oder die Benutzung kupferner Gefäße in der Färberei. Durch Behandeln der Seide mit Rhodanammonium läßt sich die Fleckenbildung verhindern, da dies die katalytische Wirkung des Kupfers aufhebt. *C. Mai.*

D. Scherbatschew: Natürliche und künstliche Seide. (Farmazeft 1904, **12**, 40—42 und 78—80.) — Nach Aufzählung der Bereitungsarten der künstlichen und natürlichen Seide und der Reaktionen auf beide Seiden teilt Verf. mit, daß außer den üblichen Reaktionen noch die Millon'sche Reaktion zur Unterscheidung natürlicher von künstlicher Seide angewandt werden kann. Verf. führt die Reaktion folgendermaßen aus: Die zu untersuchende Seidenprobe wird im Probiergläschen in einer Mischung gekocht, die aus gleichen Teilen einer Lösung von Merkuri- und Merkuronitrat gleicher Konzentration (1 : 20) besteht, wobei die Fäden natürlicher Seide rosa gefärbt werden, die Fäden künstlicher Cellulose-Seide dagegen ungefärbt bleiben. Bei Anwendung der Xanthoprotein-Reaktion hat Verf. mit Erfolg verdünnte Salpetersäure angewandt: Die Seidenprobe wird etwas, jedoch nicht bis zur Lösung, in der Säure gekocht, wobei natürliche Seide eine Gelbfärbung annimmt, die durch Ammoniakzusatz noch erhöht wird, während künstliche Seide ungefärbt bleibt. *A. Rammul.*

Wilhelm Massot: Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe. (Zeitschr. angew. Chem. 1905, **18**, 1041—1047 und 1089—1098.)

Rich. Loewenthal: Neuerungen auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Spinnfasern. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 295—297.)

A. Müller-Jacobs: Über Anwendung der Amide höherer Fettsäuren zur Papierleimung. (Zeitschr. angew. Chem. 1905, **18**, 1141—1143.)

W. Herzberg: Normalpapiere. (Mitteil. Kgl. Materialprüfungsamt 1904, **22**, 251 bis 262.)

W. Herzberg: Flachsgarnprüfungen. (Mitteil. Kgl. Materialprüfungsamt 1904, **22**, 262 - 268.)

Edmund Thiele: Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseide in den Jahren 1902/03 (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 715—721.)

Patente.

Ch. Arendt in Gentbrugge und G. de la Royère in Gent, Belgien: Verfahren zur Herstellung von Papier. D.R.P. 154754 vom 25. Dezember 1902. (Patentbl. 1904, **25**, 1625.) — Zur Herstellung von Papier kommen Zuckerrübenbrei oder -Schnitzel, aus welchen die nicht in Form von Cellulose vorhandenen Stoffe zuvor ganz oder teilweise ausgeschieden wurden, zur Verwendung. Der Rübenbrei wird in der Wärme mit der Lösung einer alkalischen oder erdalkalischen Base und hierauf mit einer Alkalikarbonatlösung behandelt.

Karl Alfred Braun in Schmerold bei Gmund am Tegernsee: Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Stroh, Holz, Esparto, Schilfrohr u. s. w., sowie zur Behandlung schwer bleichbarer Faserstoffe, wie Jute, Manilahanf u. a. für Zwecke der Papierfabrikation. D.R.P. 151285 vom 20 Juni 1902. (Patentbl. 1904, **25**, 1034.) — Die Rohstoffe werden mit einer wässerigen Lösung von Schwefliger Säure, in die bis zur Neutralisation Ammoniak eingeleitet ist, bei höherer Temperatur unter Druck behandelt.

A. Oelker.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Honig.

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. den Verkehr mit gefälschtem und nachgemachtem Honig. Vom 27. Mai 1905. (Minist.-Bl. f. Med- etc. Angel. S. 283.)

Die auf unseren Runderlaß vom 29. November 1902[1]) erstatteten Berichte über den Verkehr mit gefälschtem und nachgemachtem Honig lassen erkennen, daß die Notwendigkeit einer strengen Überwachung der Herstellungs- und Verkaufsstätten für künstlichen Honig nach wie vor fortbesteht. Für die Frage des Einschreitens gegen den Verkehr mit nicht reinem Naturhonig auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes ist das Urteil der 4. Strafkammer des Landgerichts I Berlin vom 14. Januar 1904 und die dieses Urteil im wesentlichen bestätigende Entscheidung des II. Strafsenats des Reichsgerichts vom 14. Juni 1904, von Bedeutung.

Indem wir Eurer Hochgeboren (Hochwohlgeboren) anliegend Abschrift des vorbezeichneten Urteils des Reichsgerichts[2]) zugehen lassen, ersuchen wir unter Bezugnahme auf die Ausführungen in dem Erlasse vom 30. August 1900[3]) ergebenst, die Herstellung und den Vertrieb von Kunsthonig auch in Zukunft streng überwachen zu lassen und über den Stand der Angelegenheit bis zum 1. April 1907 weiteren Bericht zu erstatten.

(Erlaß des Ministers der geistlichen etc. Angelegenheiten, des Ministers für Landwirtschaft u. s. w., der Minister für Handel und Gewerbe und des Ministers des Innern an die Regierungspräsidenten und den Polizeipräsidenten in Berlin.) *K. v. Buchka.*

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. die Herstellung von Büchsengemüsen. Vom 11. April 1905. (Minist.-Bl. f. Mediz.- etc. Angel. S 196; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 683.) — Die Ermittelungen, welche durch die im Januar 1904 vorgekommenen Vergiftungsfälle in der Alice-Kochschule in Darmstadt infolge Genusses eines aus Konservebohnen bereiteten Salates veranlaßt sind, haben zu dem Ergebnis geführt, daß in Gemüsekonserven auch bei Luftabschluß Spaltpilze sich zu entwickeln vermögen, deren giftige Stoffwechselprodukte die menschliche Gesundheit in ähnlicher Weise wie das sogenannte Fleischgift zu schädigen geeignet sind. Da der Verdacht vorliegt, daß durch Bespritzung oder Begießung von Pflanzen mit jauchehaltigen Flüssigkeiten die giftbildenden Keime an dieselben gelangen und auf ihnen unbeschadet ihrer Lebensfähigkeit eintrocknen, erscheint es erforderlich, gegenüber der Anwendung von Jauche in der Gemüsezucht zur Vorsicht zu mahnen und auf die Gefahren hinzuweisen, welche der menschlichen Gesundheit erwachsen, sobald Jauche unmittelbar mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kommt. Auch andere durch Spaltpilze hervorgerufene menschliche Krankheiten wie Typhus und Ruhr können auf diesem Wege Weiterverbreitung finden. Es wird daher bei Verwendung von Jauche oder jauchehaltigen

---

[1]) Diese Zeitschrift 1903, **6**, 625.

[2]) Folgt Abschrift des in dieser Zeitschrift 1905, **9**, 58 abgedruckten Urteils des Reichsgerichts.

[3]) Diese Zeitschrift 1901, **4**, 810.

Flüssigkeiten möglichst darauf zu achten sein, ein Besprengen und Bespritzen der Pflanzen zu vermeiden, was übrigens auch mit Rücksicht darauf schon geboten ist, daß der Pflanzenwuchs und die Früchte dadurch nachteilig beeinflußt werden.

Es ist ferner geboten, bei der Zubereitung der Büchsengemüse auch im Haushalte zur Vermeidung und Beseitigung von Verunreinigungen mit peinlichster Sauberkeit und Sorgfalt zu verfahren. Es empfiehlt sich insbesondere, dieselben einer gehörigen Erhitzung auszusetzen, welche geeignet ist, etwa hineingelangte giftige Keime zur Abtötung zu bringen. Der Inhalt von Büchsen, die bei der Öffnung einen verdächtigen Geruch erkennen lassen, ist zu Genußzwecken untauglich und darf vor allem ohne vorausgegangene abermalige Erhitzung als Salat etc. keine Verwendung finden.

Ew. Hochwohlgeboren ersuchen wir hiernach auf die Bevölkerung, insbesondere auf die an der Gemüsezucht und der Konservengemüsebereitung beteiligten Kreise im Sinne der vorstehenden Ausführungen in geeignet erscheinender Weise aufklärend einzuwirken und das Erforderliche zu veranlassen. (Erlaß der Minister der geistl. u. s. w. Angelegenheit und des Ministers für Landwirtschaft u. s. w. an die Regierungspräsidenten und den Polizeipräsidenten zu Berlin.) *K. v. Buchka.*

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. die Herstellung von Büchsengemüsen. Vom 28. Juni 1905. (Minist.-Bl. f. Mediz.- etc. Angel. S. 308; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 884.) — Zur Behebung hervorgetretener Zweifel bemerken wir im Anschluß an unseren gemeinschaftlichen Erlaß vom 11. April d. J. (vergl. vorstehenden Erlaß) betr. die Herstellung von Büchsengemüsen 1. daß eine Erhitzung auf 100° für die Dauer von 10 Minuten sich als geeignet erwiesen hat, die schädlichen Keime und ihre Sporen in Nährflüssigkeiten abzutöten; — 2. daß der Inhalt von Büchsen, die bei der Öffnung einen verdächtigen Geruch erkennen lassen, im Haushalte unter keinen Umständen Verwendung finden darf. (Erlaß der Ministers der geistl. u. s. w. Angelegenheiten und des Ministers für Landwirtsch. u. s. w. an die Regierungspräsidenten und den Polizeipräsidenten in Berlin.) *K. v. Buchka.*

Wein.

Ungarn. Verordnung des Handelsministers, betr. den Schutz der Tokaier Weine. Vom 13. November 1904. (Österreich. Wirtschaftspolit. Arch. 1904 S. 649; Veröff. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 636.)

Der „Budapesti Közlöny" vom 20. November 1904 No. 267 enhält die nachstehende Verordnung des Kgl. Ungarischen Handelsministers vom 13. November 1904, mit welcher die Durchführungsverordnung vom 23. August 1897[1]) zu dem Gesetzartikel XXIII ex 1893, betreffend das Verbot der Erzeugung und Inverkehrbringung von Kunstweinen abgeändert, beziehungsweise ergänzt wird.

Auf Grund der im letzten Absatz des § 2 und im § 18 des Gesetzartikels XXIII ex 1893[2]) erteilten Ermächtigung werden §§ 2 und 7 der Durchführungsverordnung zu dem zitierten Gesetzartikel im Einvernehmen mit dem mit der Leitung des Ministeriums des Innern betrauten Ministerpräsidenten, dem Ackerbau- und Finanzminister ergänzt und abgeändert, wie folgt:

Moste, beziehungsweise Weine, welche in irgend einer der im Punkt 8 des § 7 der Durchführungsverordnung bezeichneten, das Tokaier Weingebiet bildenden Gemeinden gewachsen sind, dürfen nur mit Mosten, beziehungsweise Weinen, welche in derselben oder in einer anderen zum Tokaier Weingebiet gehörenden Gemeinde gewachsen sind, vermischt (verschnitten) werden. Hingegen ist es verboten, im Tokaier Weingebiete gewachsene Moste oder Weine mit solchen Mosten oder Weinen zu vermischen (verschneiden), welche aus anderen inländischen Weingegenden oder aus dem Auslande stammen. Wer gegen dieses Verbot handelt oder wer gegen dieses Verbot vermischte (verschnittene) Moste oder Weine unter irgend einer Bezeichnung in Verkehr bringt, begeht eine Übertretung und wird — sofern seine Handlungsweise nicht nach den Strafgesetzen, nach dem Sanitätsgesetze oder nach dem Gesetzartikel XXIII ex 1893, beziehungsweise nach den Durchführungsverordnungen zu den betreffenden Gesetzen einer strengeren Bestrafung unterliegt — auf Grund des § 16 des Gesetzartikels XL ex 1879 mit Arrest bis zu 15 Tagen und einer Geldstrafe bis zu 200 K bestraft.

Die gegen das erwähnte Verbot vermischten Moste und Weine sind in der im § 27 der Durchführungsverordnung zum Gesetzartikel XXIII ex 1893 ausgegebenen Weise zu denaturieren und nach erfolgter Denaturierung der im § 26 der zitierten Durchführungsverordnung vorgeschriebenen Behandlung zu unterziehen.

Diese Verordnung tritt am achten Tage nach ihrer Kundmachung im „Budapesti Közlöny" in Kraft. *K. v. Buchka.*

[1]) Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1897, **21**, 1027.
[2]) Desgl. 1894, **18**, 148.

Serbien. Erlaß des Finanzministers, betr. die Einfuhr von gegipstem Wein zu Verschnittzwecken. Vom 16. Februar 1905. (Nach Nachr. f. Hand. und Industrie No. 32; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 638.)

Die Zollämter haben bisher ausländischen Wein. der mit gewöhnlichem einheimischen Wein verdünnt oder verschnitten werden sollte, zur Einfuhr nicht zugelassen, wenn durch die chemische Analyse ein Gipsgehalt von mehr als 2 g auf 1 Liter festgestellt war. Der serbische Finanzminister hat nunmehr durch Erlaß vom 3./16. Februar d. J., Z.-No. 2120, folgende Bestimmung getroffen:

Stellt die Analyse fest, daß der eingeführte Wein allen Bedingungen eines guten, reinen und natürlichen Weines entspricht und sich von letzterem nur dadurch unterscheidet, daß er mehr als 2 g Gips auf 1 Liter enthält, und wird festgestellt, daß diese Gipsmenge nicht von einer Verfälschung, Konservierung oder Verarbeitung, sondern von dem Gipsen der zur Weinerzeugung verwendeten Trauben herrührt, so ist das Verschneiden solchen Weines mit anderem, natürlichem, reinem und ungegipstem Weine zu gestatten. Die Reinheit des zum Verschneiden gegipster Weine zu verwendenden Weins muß durch chemische Analyse festgestellt werden.

Erweist jedoch die Analyse, daß der zur Einfuhr angemeldete Wein außer der zu großen Gipsmenge auch sonst nicht den Bedingungen eines guten, reinen und natürlichen Weins entspricht, wird also festgestellt, daß der Wein überhaupt gefälscht ist, so ist auch der zu große Gipsgehalt als eine Fälschung anzusehen, die Einfuhr solchen Weines zu untersagen und sein Verschneiden mit anderen natürlichen, ungegipsten Weinen zu seiner Verbesserung zu verbieten. *K. v. Buchka.*

Argentinien. Weingesetz. Vom 22. September 1904. (Boletin oficial de la República Argentina vom 30. September 1904; Deutsch. Hand.-Arch. 1905, I, S. 520; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 777.)

Art. 1. Im Gebiete der Republik sind nur solche Weine als Naturweine zu betrachten, die durch Gärung aus frischen oder bloß abgestandenen (uva estacionada) Trauben gewonnen worden sind.

Art. 2. Für die Zwecke des gegenwärtigen Gesetzes und seiner Strafbestimmungen werden nicht als Naturweine betrachtet: 1. aus Rosinen hergestellte Weine; 2. aus Trestern gewonnene Weine; 3. Weine mit Beimischung von Stoffen, die, wenn sie auch in Naturweinen vorkommen, doch die Zusammensetzung dieser letzteren und das Verhältnis der in Naturweinen enthaltenen Stoffe verändern; 4. Rotweine, die in 1000 Teilen mehr als 35 oder weniger als 24 Teile zuckerfreien Trockenextrakt enthalten. Die Regierung kann für feine Flaschenweine und Likörweine die im vorigen Absatz bestimmte Mindestgrenze an Trockenextrakt herabsetzen; 5. Weißweine, die in 1000 Teilen weniger als 17 Teile zuckerfreien Trockenextrakt enthalten, mit Ausnahme feiner Flaschenweine; 6. Mischungen der in den vorhergehenden fünf Absätzen angeführten Weine mit Naturweinen.

Art. 3. Folgende Arten der Zubereitung von Weinen sind zulässig:

Bei Mosten: Der Zusatz von Zuckerwasser, konzentriertem Most, reiner Citronensäure, Apfelsäure, Weinsteinsäure oder Schwefliger Säure, sowie die Neutralisierung mit reinem Kohlensauren Kalium oder Calcium.

Bei Weinen: Der Zusatz von Citronensäure, Weinsteinsäure, Apfelsäure, Gerbsäure, Kohlensäure, Kohlensaurem Kalium und Calcium, neutralem Weinsteinsaurem Kalium, Schwefligsaurem Natrium und Calcium und reinem Schwefligsäureanhydrid.

Zur Klärung des Weines dürfen Kaolin (Porzellanerde), Eiweißstoffe und reine Gelatine verwendet werden.

Art. 4. Als Zusatz zu Weinen dürfen nicht verwendet und als solcher nicht verkauft werden: 1. Flüssigkeiten, die fremde Farbstoffe, Stärkemehlglykose, mineralische Säuren, Saccharin und andere künstliche Süßstoffe enthalten, desgleichen Konservierungsmittel wie Abrastol, Salicyl- und ähnliche Säuren, Aluminium-, Strontium-, Barium- und Bleisalze sowie im allgemeinen alle Stoffe, die in der Regel im Most nicht vorkommen; 2. Weine, die in 1000 g mehr als 2 g Sulfate auf das Liter enthalten; ein höheres Verhältnis ist nur bei Likörweinen (Marsala, Xeres u. s. w.) zulässig; 3. Weine, die mehr als zwei Teile Chlornatrium in 1000 Teilen enthalten; 4. Weine, die mehr als zwei Dezigramm Schwefligsaures Salz und mehr als zwei Zentigramm freies Schwefligsäureanhydrid auf das Liter enthalten; 5. ebenso dürfen weder verdorbene noch krankhaft veränderte Weine verkauft oder in den Handel gebracht werden. Dergleichen Weine können unter behördlicher Aufsicht oder in den einheimischen chemischen Laboratorien destilliert werden, und es ist nur die Verwertung des durch Destillation erhaltenen Alkohols gestattet.

Art. 5. Die Regierung wird ermächtigt, unter Berücksichtigung der Fortschritte der Wissenschaft und der örtlichen Verhältnisse die Vorschriften über die zulässigen Zusatzstoffe zu verändern und zu ergänzen oder andere Stoffe in bestimmter Menge und Beschaffenheit als schädlich und unter dieses Gesetz fallend zu erklären.

Art. 6. Als zulässig gelten folgende bereits üblichen Verfahrensarten bei der Behandlung von Weinen:

1. Die Mischung zweier oder mehrerer Naturweine von verschiedenen Traubenarten oder Ernten; 2. die begrenzte Beimischung von Alkohol zur Haltbarmachung des Weins; 3. die Beimischung gekochten Mostes und reinen Alkohols zur Erzielung besonderer Likörweine; 4. der Zusatz von Zuckerwasser, Alkohol, aromatischen und bitteren Stoffen zur Erzielung zusammengesetzter Weine von der Art des Wermuts oder der Medizinalweine; 5. der Zusatz von Kohlensäure und Zucker zur Bereitung von Schaumweinen.

Die durch dieses Gesetz für die Haltbarmachung von Weinen gestattete Alkoholbeimischung darf nur mit chemisch reinem Alkohol erfolgen; auch alle übrigen für die Beimischung als zulässig erklärten Stoffe müssen chemisch rein sein.

Art. 7. Die in Art. 2 aufgeführten Getränke müssen die Bezeichnung „künstliche Getränke" führen. Alle übrigen, den in diesem Gesetz erwähnten ähnlichen Getränke, ohne Rücksicht auf ihre Beschaffenheit und Herstellungsart, dürfen keine andere Benennung als die künstlicher Getränke erhalten, mit Ausnahme der Schaumweine, von Wermut, der medizinischen und der Obstweine.

Art. 8. Falls Naturweine eine größere oder geringere Menge Trockenextrakt enthalten, als im vierten und fünften Absatz des Art. 2 festgesetzt ist, wird für einheimische Weine die natürliche Abstammung derselben durch Untersuchung der Traube, aus welcher der Wein hergestellt ist, oder durch ein anderes geeignetes önologisches Verfahren, für ausländische Weine aber durch die amtlichen Untersuchungs- und Ursprungsbescheinigungen bestimmt.

Art. 9. Die Bearbeitung der Naturweine, die Destillierung von Trestern und Weinen sowie die Reinigung des Alkohols sind nur in den Weinkellereien gestattet. Alle anderen Getränke, deren Verkauf dieses Gesetz gestattet, sind in eigenen Räumen zu erzeugen, die erst nach vorheriger Anmeldung eröffnet werden dürfen und den besonderen Bestimmungen entsprechen müssen, welche die Regierung vorschreibt.

Art. 10. Es ist verboten, Getränke, die den Bedingungen des Art. 1 nicht entsprechen, als Naturweine einzuführen, in Verkehr zu bringen oder zum Verkauf anzubieten. Sie müssen an einer gut sichtbaren Stelle des Gefäßes die Bezeichnung tragen, die ihnen gemäß Art. 7 zukommt. Als für den Verkauf zugerichtet werden im allgemeinen alle in Kellereien, Niederlagen und Handlungshäusern befindlichen künstlichen Getränke angesehen, sofern sie keine besondere Bestimmung haben und nicht unter dauernder Aufsicht der zuständigen Behörden stehen.

Art. 11. Ausländische, zum Verbrauch eingeführte Weine müssen in den ursprünglichen Behältnissen oder nachdem sie unter behördlicher Aufsicht auf Flaschen gefüllt sind, unter Nachweis ihres Ursprungs und unter Beifügung der Untersuchungsbescheinigungen des Landes, in dem sie verarbeitet sind, verkauft werden. Einfuhrweine mit einem höheren Gehalt an zuckerfreiem Trockenextrakt als 35 Teile in 1000 Teilen werden unter Aufsicht der Behörden verkauft.

Art. 12. Ausländische Weine müssen bei der Einfuhr und einheimische vor dem Übergang in den Verbrauch von einem inländischen chemischen Laboratorium, und wo kein solches besteht, von dem hierzu durch die Staatsbehörde bestimmten Laboratorium untersucht werden. Abgesehen von den vom Staate noch künftighin zu errichtenden Laboratorien bestehen chemische Laboratorien in den Bundeshauptstädten Rosario, Mendoza, San Juan, Entre Rios, Cordoba, Catamarca, Salta und Tucuman.

Art. 13. Wer Weinkellereien und Anlagen zur Herstellung der in diesem Gesetze erwähnten Getränke besitzt und wer mit diesen Waren Großhandel treibt, muß die von der Regierung vorgeschriebenen Bücher führen; letztere können, so oft dies für nötig erachtet wird, amtlich eingesehen werden.

Art. 14. Wer den Bestimmungen des Art. 10 dieses Gesetzes zuwiderhandelt, wird mit Beschlagnahme der Ware und einer Geldstrafe von 50 Centavos Landesmünze für das Liter oder mit einem Monat Gefängnis für je 1000 Liter oder einem Bruchteil davon bestraft.

Art. 15. Wer den Bestimmungen des Art. 4 Abs. 5 zuwiderhandelt, wird mit Vernichtung der Weine und einer Geldstrafe von 30 Centavos Landesmünze für jedes Liter oder mit 15 Tagen Gefängnis für je 1000 Liter oder einen Bruchteil davon bestraft.

Art. 16. Die in den vorstehenden Paragraphen nicht genannten Zuwiderhandlungen gegen Bestimmungen dieses Gesetzes werden mit einer Geldstrafe von 50 bis 500 Pesos Landesmünze belegt, die im Wiederholungsfalle verdoppelt werden kann.

Art. 17. Wer eine Umgehung oder Übertretung dieses Gesetzes anzeigt, erhält, ohne Unterschied, ob er im öffentlichen Dienste steht oder nicht, einen Anteil von 50 v. H. des Wertes der beschlagnahmten Waren und des Strafbetrages. Die Auszahlung der 50 v. H. an den Anzeiger findet auch dann statt, wenn der Strafbetrag nicht beigetrieben werden kann.

Art. 18. Die Regierung wird geeignete Maßnahmen treffen, daß in den Kellereien nicht eine größere Weinmenge hergestellt wird, als der festgestellten Traubenmenge entspricht.

Art. 19. Die Bestimmungen und Vorschriften des Gesetzes No. 3884 [1]) finden auch bei

[1]) Veröffentl. Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1894, 18, 821.

der Ausführung dieses Gesetzes Anwendung. Vom 1. Januar 1905 ab unterliegen die eingeführten fremden Weine, deren zuckerfreier Trockenextrakt 35° übersteigt, den Bestimmungen des Zollgesetzes.

Art. 20. Die Regierung wird ermächtigt, die Ausführungsverordnungen zu diesem Gesetze zu erlassen.

Art. 21. Des Gesetz No. 3029[1]) und alle anderen diesem Gesetz entgegenstehenden Bestimmungen werden außer Kraft gesetzt.

Art. 22. u. s. w. *K. v. Buchka.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1904. Von Dr. A. Beythien. Sonderabdruck aus den Abhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft „Isis" in Dresden, 1905, Heft 1. — Die Gesamtzahl der untersuchten Proben war 7984, wovon 6533 vom Wohlfahrtspolizeiamt, 962 von anderen städtischen Ämtern, 75 von Gerichten und sonstigen Behörden und 413 von Privaten eingesandt und von denen 857 = 10,7 % zu beanstanden waren. Es wurden u a. untersucht: 23 Bier, 36 Brot, 646 Butter, 187 Fruchtsäfte, 20 Essig, 322 Fett, 127 Fleisch- und Fischwaren, 83 Honig, 455 Gewürze, 4 Käse, 16 Kaffee, 15 Kakaopräparate, 23 Krebsbutter, 246 Margarine, 243 Mehl, 4427 Milch, 46 Nudeln, 5 Obst, 16 Salz, 8 Thee, 251 Wasser, 41 Wein, 186 Wurst, 36 Zucker u. s. w. — Milch: Von 4062 Marktmilchproben waren 354 = 8,7 % zu beanstanden, und zwar 91 wegen Wässerung, 129 wegen Abrahmung, 12 wegen kombinierter Fälschung, 57 wegen Minderwertigkeit und 57 wegen fehlerhafter Bezeichnung. Beanstandungen wegen schmutziger oder verdorbener Beschaffenheit kamen nicht mehr vor, dagegen macht sich eine zunehmende Verschlechterung der Milch in bezug auf ihren Nährstoffgehalt bemerkbar. — Butter: Von 646 Proben wurden 74 beanstandet, und zwar 4 wegen Unterschiebung von Margarine, 23 wegen Beimischung von solcher oder Oleomargarin, 34 wegen zu hohen Wassergehaltes bis zu 30 %, 1 wegen Zusatzes von Kokosfett, 11 wegen Verdorbenheit und 1 wegen Aufbewahrung mit Margarine im gleichen Behälter. — Fette und Öle: 1 Schweineschmalz enthielt 60—80 % Baumwollsamenöl; die gleiche Verfälschung zeigte ein Rindstalg. 3 Leinöle waren mit Rüböl verfälscht. — Teigwaren: Von 46 Proben Eiernudeln waren nur 2 wegen zu geringen Eigehaltes zu beanstanden. — Gewürze: Von 51 Proben Speisesenf waren 17 mit Teerfarben und 13 mit Kurkuma gefärbt. — Fruchtsäfte: Bei Himbeersaft haben sich die Verhältnisse wesentlich gebessert; Verfälschungen mit Stärkesyrup kamen gar nicht mehr, künstliche Färbung in 7 und Wässerung des Rohsaftes in 25 % der Fälle vor. Von 56 Citronensäften waren dagegen 32 zu beanstanden, und zwar 13 wegen Zusatzes von Konservierungsmitteln, die übrigen waren mehr oder weniger Kunstprodukte. — Fischwaren: Krabben enthielten 0,77 %, Kaviar 1 % Borsäure. — Auf die zahlreichen beachtenswerten Einzelheiten des Berichtes sei besonders hingewiesen. *C. Mai.*

Mitteilungen aus den Laboratorien und der wissenschaftlichen Station für Brauerei von Dr. Max Wallerstein, New York. 3. Jahresbericht, Juli 1905. — Das unter Leitung von Manfred Wahl stehende biologische Laboratorium erledigte die Untersuchung von 20 Wasser, 43 Würzen, 594 Hefen, 48 Bottichbier, 68 Bier, 11 Luft, 4 Desinfektionsmittel u. s. w. — In dem von Emil Schlichting geleiteten analytischen Laboratorium wurden 3309 Gegenstände untersucht, und zwar u. a.: 101 Gerste, 1684 Malz, 41 Hopfen, 126 Maisprodukte, 34 Reis, 594 Hefe, 34 Wasser, 102 Würze, 245 Bier, 15 Malzextrakt, 12 Zucker und Syrup, 46 Treber, 11 Luft, 7 Lupulin, 4 Hopfenextrakt, 4 Farben, 60 Firnis, 51 Schmiermittel, 11 Kesselsteinmittel, 21 Konservierungsmittel, 6 Desinfektionsmittel, 15 Kohle u. s. w. — Gerste: Die Feuchtigkeit schwankte von 8,12—16,01 und betrug im Durchschnitt 12,79 %; der Eiweißgehalt war durchschnittlich 11,66 % und lag bei 60 % der Proben zwischen 11 und 12, bei 25 % zwischen 14 und 15 und bei 14 % zwischen 10 und 11 %; das Tausendkörnergewicht war im Mittel 25,34 g. — Malz: Die Feuchtigkeit lag zwischen 1 und 12 % und war im Mittel 4,53 %; das Tausendkörnergewicht schwankte von 19—39 und war durchschnittlich 22,23 g; das Extrakt in der Trockensubstanz lag zwischen 69 und 79, im Mittel bei 73,08 %. — Bier: Die Stammwürze war bei 10 % der Proben unter 11, bei 20 % zwischen 11 und 12, bei 48 % zwischen 12 und 13, bei 13 % zwischen 13 und 14 und bei 9 % zwischen 14 und 19. Der Alkoholgehalt schwankte zwischen 2 und 7 % und war im Mittel 3,77 %. Der Durchschnitt der Säure war 0,217 %. Der scheinbare Vergärungsgrad bewegte sich zwischen 55 und 97, der wirkliche zwischen 45 und 80 %. 3 Proben enthielten Flußsäure, 2 Salicylsäure und 113 Schwefeldioxyd von 0,001—0,0259 %. — Auf die Einzelheiten des mit 2 mikrophotographischen Tafeln versehenen Berichtes sei hingewiesen. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker. Unter zahlreicher Beteiligung von Mitgliedern und Gästen fand in Chur, der gastfreien Hauptstadt des Graubündner Landes, am Fuße des schneebedeckten Calanda, die Jahresversammlung des Schweizer. Vereins analytischer Chemiker statt, zu welcher als Vertreter der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker Dr. Beythien-Dresden abgeordnet worden war. Nach der Eröffnung der 1. Sitzung in dem prächtigen Saale des Kantonsrat erstattete der Präsident Dr. Bertschinger den Jahresbericht und erteilte darauf das Wort an Kantonschemiker Schmid-Frauenfeld zu seinem Vortrage über die physikalischen Methoden der Milchuntersuchung mit spezieller Berücksichtigung des Gefrierpunktes und des elektrischen Leitungsvermögens. Auf Grund außerordentlich mühevoller Arbeiten empfahl Redner aufs wärmste die Kryoskopie der Milch, welche in weit kürzerer Zeit als die Herstellung und Prüfung des Serums einen Wasserzusatz, sowie die Milch kranker Tiere erkennen läßt, während er der Bestimmung des Leitungsvermögens eine geringere Bedeutung beimaß. Die eleganten Demonstrationen zeigten die leichte Ausführbarkeit beider Methoden und dürften manchen Hörer zu einer Nachprüfung veranlassen. Auch der Vortrag von Dr. Ackermann-Genf hatte ein physikalisches Thema: Die refraktometrische Milchuntersuchung zum Gegenstande, und auch die Ausführungen dieses Redners ließen die Wichtigkeit der neuen Arbeitsweise klar erkennen. Von größter Bedeutung für die Erlangung richtiger Resultate ist das Verfahren der Serumgewinnung, das je nach der eingehaltenen Temperatur albuminhaltige oder albuminfreie Flüssigkeiten liefert. In lichtvoller Weise behandelte alsdann Prof. Dr. Nussberger-Chur „Die Zusammensetzung und Entstehung der bündnerischen Mineralwässer". Die chemischen Eigenschaften aller dieser zahlreichen, nur quantitativ verschiedenen sulfatischen Eisensäuerlinge stehen in einem ursächlichen Zusammenhange mit dem Aufbau des weit verbreiteten Bündnerschiefers. Dieses interessante Gestein enthält zahllose mikroskopisch kleine Einsprenglinge von Pyrit, deren Menge bis zu 5% ansteigt. Durch Oxydation entsteht daraus Schwefelsäure, welche die Silikate und Karbonate auflöst und zur Bildung von löslichem Alkali-, Magnesium- und Ferrosulfat, sowie von freier Kohlensäure Anlaß gibt. In Übereinstimmung mit dieser Theorie enthalten alle Wässer freien Stickstoff aber keinen Sauerstoff und um so mehr Kohlensäure, je karbonatreicher die passierten Schichten sind. Dem Versand der wertvollen Säuerlinge stand bislang die auf den Flaschen eintretende Trübung entgegen, welche auf einer durch Luftzutritt bedingten Ausscheidung von Eisen beruhte. Diese Schwierigkeit ist neuerdings durch eine von der Direktion in Bad Passug eingeführte ingeniöse Einrichtung behoben worden, welche darauf beruht, daß man die Flaschen zuerst zur Verdrängung der Luft mit Leitungswasser füllt, letzteres durch Kohlensäure verdrängt und nun den Säuerling einfüllt. Eine Besichtigung der Passuger-Quellen, zu welchen die Versammlung am Nachmittage durch das wildromantische Tal der Rabiusa emporstieg, bildete die wirksamste Bestätigung der hochinteressanten Ausführungen. Prof. Dr. Kreis-Basel berichtete über die Tätigkeit der Kommission für Weinstatistik, und schließlich führte Dr. Gerber-Zürich seine „Neue Milchfettbestimmungsmethode „Alkali-Butyrometrie" vor Augen. Das Verfahren, welches in der Ausführung der Acidbutyrometrie ganz analog ist, hat den Vorzug, daß die lästige Schwefelsäure durch ein Alkaligemisch ersetzt ist, daß weniger Amylalkohol verbraucht wird und daß die in den Laboratorien bereits vorhandene Apparatur unverändert beibehalten werden kann.

Am 2. Sitzungstage wurde die Reihe der wissenschaftlichen Mitteilungen durch Dr. Maurizio-Zürich eröffnet, welcher in seinem Vortrage: „Die Milben in Nahrungs- und Futtermitteln" interessante Aufschlüsse über die Lebensgewohnheiten und Krankheiten dieser weit verbreiteten Parasiten darbot. Als Mittel zum Nachweis empfahl er, eine auf dem Wandertrieb der Milben beruhende Zählung vorzunehmen. Für den Nahrungsmittelchemiker erscheint besonders der Hinweis von Bedeutung, daß der Genuß milbenhaltiger Nahrungmittel Erkrankung von Menschen zur Folge haben kann.

Dr. Thomann-Bonn sprach alsdann über „Die Bedeutung des Befundes von Bacterium coli im Trinkwasser" und Dr. O. v. Spindler-Genf demonstrierte seinen neuen Apparat zur Verschärfung des Borsäurenachweises. Von den zahlreichen Anregungen seien nur diejenigen von Dr. Schumacher-Luzern zur Milderung der scharfen Bestimmungen gegen Acetylenapparate, von Prof. Dr. Billeter zur Verschärfung der an Petroleum zu stellenden Anforderungen und von Prof. Dr. Weber-Zürich zur intensiveren Bekämpfung des Milchschmutzes erwähnt.

Ein gemeinsamer Ausflug in das liebliche Ragar-Pfäfers mit seinen wundervollen Blicken auf die schroffen Klippen der majestätischen Falknis bildete den würdigen Beschluß der an Arbeit und wissenschaftlichen Ergebnissen reichen Versammlung.

Schluß der Redaktion am 11. Oktober 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 9. 1. November 1905. 10. Band.

Methode zur Untersuchung von Fleischextrakten durch Bestimmung des organischen Phosphors.

Von

M. Siegfried und **E. Singewald.**

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physiologischen Institutes der Universität Leipzig.

Für die Beurteilung des Wertes von Fleischextrakten ist die Kenntnis erforderlich:

1. ob das Extrakt unverfälscht ist,

2. ob das Extrakt aus frischem Fleische dargestellt ist und auch nach seiner Darstellung nicht durch Fäulnis verdorben ist.

Die in der Hauptsache noch von Liebig herrührenden Methoden zur Prüfung des Extraktes geben uns auf diese Fragen keine sichere Antwort. Denn es ist leicht, ein diesen Methoden nicht entsprechendes Extrakt den Anforderungen derselben entsprechend zu verändern. Die Untersuchungen des Einen[1]) von uns über die Extraktionsstoffe des Muskels haben auf einen Weg zur Untersuchung von Fleischextrakt geführt, welcher einen sichereren Anhaltspunkt für die Beurteilung des Wertes des Fleischextraktes als die bisherigen zu geben verspricht. Die Methode beruht auf der Bestimmung des organischen Phosphors.

Unter organischem Phosphor verstehen wir den nicht als PO_4-Ion vorkommenden Phosphor, also denjenigen Phosphor, der nicht durch Calcium- oder Baryumsalze bei alkalischer Reaktion fällbar ist. In erster Linie ist dies der Phosphor der Phosphorfleischsäure, des Muskel-Nukleons. Die Möglichkeit, daß organische Phosphorverbindungen in die Bestimmungen beeinflussenden Mengen durch Calcium- oder Baryumsalze gefällt werden, besteht, wie durch weiter unten mitgeteilte Versuche bewiesen wurde, nicht.

M. Siegfried hat gefunden, daß das Muskel-Nukleon bei der Hydrolyse durch Säuren oder Alkalien eine Zersetzung erfährt, bei der Phosphorsäure als solche, also durch Calcium- oder Baryumsalze fällbar, gebildet wird. Hierbei wird aus dem Nukleon unter anderem auch Bernsteinsäure gebildet, welche in frischen Fleisch-

[1]) M. Siegfried: 1. Zur Kenntnis der Phosphorfleischsäure. (Zeitschr. physiol. Chem. 1896,, **21**, 360.) — 2. Über Methoden zur Begutachtung des Fleischextraktes. (Zeitschr. physiol. Chem. 1903, **39**, 126.)

extrakten nicht oder nur in Spuren vorhanden ist. Die jüngst gefundene Tatsache, daß Bernsteinsäure in Fleischextraktlösungen schon bei Zimmertemperatur durch verdünnte Schwefelsäure entsteht im Vereine mit der gleichzeitig gemachten Beobachtung, daß hierbei fast der ganze organische Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird, ließ erwarten, daß ebenso, wie die Bernsteinsäure im Fleischextrakte durch Fäulnis entsteht, auch der organische Phosphor durch Fäulnis vermindert wird.

Die von uns ausgeführten Versuche entsprachen unserer Erwartung.

I. Versuche, welche beweisen, daß durch Fäulnis in Fleischextraktlösungen organischer Phosphor in anorganischen übergeführt wird.

Es wurde der anorganische und organische Phosphor in den ursprünglichen Extrakten und nach Stehenlassen der wässerigen Lösungen im Zimmer der organische Phosphor dieser Lösungen bestimmt.

Für diese und die folgenden Bestimmungen sind uns von der Liebig Extrakt-Kompagnie eine Anzahl Fleischextrakt-Proben verschiedener Jahrgänge und auch verschiedener Herkunft zur Verfügung gestellt worden, wofür wir unseren Dank aussprechen. Daneben gelangten am Orte gekaufte Extrakte zur Untersuchung.

1. Zur Ermittelung des Gesamt-Phosphors wurden 7 g Extrakt, von Cibils flüssigem Extrakte 20 g, zu 250 ccm in Wasser gelöst, hiervon parallel je 100 ccm in der Silberschale eingedampft und mit Ätznatron und Salpeter verschmolzen. In der mit Salpetersäure versetzten Lösung der Schmelze wurde nach Vertreiben der Salpetrigen Säure mit Molybdänsaurem Ammon gefällt, dieser Niederschlag in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt und als Pyrophosphat gewogen.

2. Zur Bestimmung des organischen Phosphors gibt es zwei Wege: Entweder man bestimmt den anorganischen Phosphor im Extrakte, indem man mit Baryumchlorid und Ammoniak ausfällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salpetersäure löst, mit Molybdänsaurem Ammon ausfällt etc. und den für anorganischen Phosphor gefundenen Wert von dem des Gesamtphosphors abzieht, oder indem man den organischen Phosphor direkt bestimmt. Wir haben den letzteren Weg vorgezogen, der, wenn auch etwas mühsamer, genauere Ergebnisse liefert, weil man eine dem geringeren Gehalte an organischem Phosphor entsprechende größere Menge Extrakt verwenden kann, ohne einen unverhältnismäßig großen Baryumphosphat-Niederschlag auswaschen zu müssen.

Die Bestimmung des organischen Phosphors geschah folgendermaßen:

In zwei Parallelversuchen wurden je 15 g, bei Cibils flüssigem Extrakte 30 g Fleischextrakt in 500 ccm-Kolben mit 200 bis 300 ccm Wasser gelöst; hierzu wurden 50 ccm einer 10%-igen Baryumchloridlösung und 10 ccm eines etwa 10%-igen (9,81%) Ammoniaks gegeben. Nach Umschütteln und Absitzenlassen überzeugt man sich in einer Probe, die dann wieder in den Kolben gegeben wird, mit Baryumchloridlösung und Ammoniak, daß alle Phosphate gefällt sind, was in der Regel der Fall ist; sonst werden dieselben durch weiteren Zusatz von Baryumchlorid und Ammoniak vollständig gefällt. Nach Auffüllen bis zur Marke und Absitzenlassen wird in einen 450 ccm-Kolben filtriert. Die gesamten 450 ccm werden in der Silberschale ein-

gedampft und mit Ätznatron und Salpeter verschmolzen, in der Schmelze wird der Phosphor wie oben bestimmt. Die Parallelbestimmungen wurden ganz getrennt ausgeführt; da es sich vor allem auch darum handelt, die vollständige Ausfällung der Phosphate durch die Parallelbestimmungen zu kontrollieren, ist es nicht ratsam, in einer größeren Menge Extraktes die Phosphate zu fällen und das Filtrat zu den Einzelbestimmungen zu teilen.

Durch Vernachlässigung des Volumens des Phosphatniederschlages entsteht nur ein sehr geringer, zu vernachlässigender Fehler. In mehreren Fällen wurde der Phosphatniederschlag ausgewaschen, getrocknet und gewogen und sein spezifisches Gewicht bestimmt. So wurde sein Volumen als unter 1 ccm gefunden, sodaß der Fehler nur weniger als 0,2 % vom Ganzen beträgt; an Stelle von 0,2 % organischen Phosphors wäre also z. B. zu setzen 0,2004 %; eine Korrektion ist daher nicht erforderlich.

Von vorneherein war es nicht ausgeschlossen, daß durch Baryumsalze und Ammoniak auch organische Phosphorverbindungen gefällt wurden. Folgende von Herrn H. Beyer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche zeigen, daß dies nicht der Fall ist und daß Calciumchlorid und Ammoniak sich ebenso wie Baryumchlorid und Ammoniak verhalten:

Fleischextrakt Flagge.

1. Gesamt-Phosphor gefunden { a) 0,2202 g Magnesiumpyrophosphat = 2,18 % Phosphor
   b) 0,2176 „ „ = 2,16 „ „

Mittel 2,17 % Phosphor.

2. Je 50 ccm der Lösung wurden durch Calciumchlorid und Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit Molybdänsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt.

Anorganischer Phosphor gefunden { a) 0,2850 g Magnesiumpyrophosphat = 1,99 % Phosphor
b) 0,2870 „ „ = 2,00 „ „

3. Es wurde ebenso wie unter 2. verfahren, nur wurde anstatt mit Calciumchlorid und Ammoniak mit Baryumchlorid und Ammoniak gefällt.

Anorganischer Phosphor gefunden { a) 0,2868 g Magnesiumpyrophosphat = 2,00 % Phosphor
b) 0,2832 „ „ = 1,97 „ „

4. Je 50 ccm der Lösung wurden mit Magnesiamixtur direkt ausgefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und mit Molybdänsaurem Ammon gefällt; dieser Niederschlag in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt:

Anorganischer Phosphor gefunden { a) 0,2826 g Magnesiumpyrophosphat = 1,97 % Phosphor
b) 0,2810 „ „ = 1,96 „ „

5. Je 50 ccm der Lösung wurden nach Zusatz von Salpetersäure direkt mit Molybdänsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt.

Anorganischer Phosphor gefunden { a) 0,2900 g Magnesiumpyrophosphat = 2,01 % Phosphor
b) 0,2906 „ „ = 2,02 „ „

Die 8 erhaltenen Werte für anorganischen Phosphor ergeben als Mittelwert 1,99 %; hieraus berechnet sich für organischen Phosphor 2,17—1,99 = 0,18 %.

6. Der organische Phosphor wurde wie oben angegeben direkt in je 15 g Extrakt bestimmt; die Phosphate wurden mit Baryumchlorid und Ammoniak gefällt:

Organischer Phosphor gefunden	a) 0,0800 g Magnesiumpyrophosphat	= 0,17 % Phosphor
	b) 0,0732 „ „	= 0,15 „ „

7. Es wurde ebenso wie unter 6. verfahren, jedoch wurden die Phosphate durch Calciumchlorid und Ammoniak gefällt:

Organischer Phosphor gefunden	a) 0,0872 g Magnesiumpyrophosphat	= 0,18 % Phosphor
	b) 0,0878 „ „	= 0,18 „ „

Diese 4 direkten Bestimmungen ergeben als Mittelwert ebenfalls 0,17 % organischen Phosphor. Die Calcium- und Baryum-Fällungen enthalten also keine organischen Phosphorverbindungen.

Zur Beobachtung der Wirkung der Fäulnis auf den organischen Phosphor haben wir 4 verschiedene Extrakte verwendet und je 2 Parallelversuche gemacht.

Versuch I mit Liebig's Extrakt 1899.

A. Gesamt-Phosphor	a) 0,2996 g Magnesiumpyrophosphat	= 2,98 % Phosphor
	b) 0,2260 „ „	= 2,25 „ „
B. Organischer Phosphor	a) 0,1165 „ „	= 0,24 „ „
	b) 0,1140 „ „	= 0,23 „ „

C. Zu jedem der Parallelversuche wurden 15 g Extrakt in 3 Liter Wasser gelöst, im Laboratorium ohne Zusatz von Fäulniserregern vom 4.—23. November 1903 sich selbst überlassen. Die Flüssigkeiten wurden bald durch Bakterien trübe. Am 23. November 1903 wurden die Phosphate in Versuch a mit Baryumchlorid und Ammoniak, in Versuch b mit Calciumchlorid und Ammoniak gefällt. Von den Filtraten, welche absolut klar sein müssen, wurde b direkt eingedampft und in der Silberschale mit Ätznatron und Salpeter verschmolzen; das Filtrat a wurde nach Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure eingedampft und verschmolzen:

Organischer Phosphor	a) 0,0338 g Magnesiumpyrophosphat	= 0,06 % Phosphor
	b) 0,0200 „ „	= 0,04 „ „

Der organische Phosphor war also durch Fäulnis auf 0,05 %, also auf etwa 1/5 des ursprünglichen Gehaltes gesunken.

Versuch II mit Liebig's Extrakt 1901.

A. Gesamt-Phosphor	a) 0,3059 g Magnesiumpyrophosphat	= 3,03 % Phosphor
	b) 0,3090 „ „	= 3,07 „ „
B. Organischer Phosphor	a) 0,1380 „ „	= 0,28 „ „
	b) 0,1408 „ „	= 0,29 „ „

C. Diese Versuche wurden zur selben Zeit wie die unter I. angeführten und in gleicher Weise ausgeführt:

Organischer Phosphor { a) 0,0084 g Magnesiumpyrophosphat = 0,02 % Phosphor
b) 0,0086 " " = 0,02 " "

Versuch III mit Liebig's Extrakt 1902.

A. Gesamt-Phosphor { a) 0,3048 g Magnesiumpyrophosphat = 3,03 % Phosphor
b) 0,3044 " " = 3,02 " "

B. Organischer Phosphor { a) 0,1473 " " = 0,31 " "
b) 0,1382 " " = 0,28 " "

C. In den beiden Parallelversuchen wurden je 15 g Extrakt in 2 Litern Wasser gelöst vom 21. Oktober bis 3. November 1003 sich selbst überlassen. Hierauf wurde wie in den Versuchen I und II verfahren.

Organischer Phosphor { a) 0,0541 g Magnesiumpyrophosphat = 0,10 % Phosphor
b) 0,0394 " " = 0,07 " "

Versuch IV mit Cibil's flüssigem Extrakt (käuflich).

A. Gesamt-Phosphor { a) 0,1908 g Magnesiumpyrophosphat = 0,66 % Phosphor
b) 0,1850 " " = 0,64 " "

B. Organischer Phosphor { a) 0,0166 " " = 0,05 " "
b) 0,0468 " " = 0,05 " "

C. Je 40 g Extrakt wurden in 3 Litern Wasser gelöst vom 22. Dezember 1903 bis zum 8. Januar 1904 im Laboratorium stehen gelassen; im übrigen wurde wie oben gearbeitet:

Organischer Phosphor { a) 0,0040 g Magnesiumpyrophosphat = Spuren.
b) 0,0014 " " = "

Diese Versuche zeigen deutlich, daß durch Fäulnis von wässerigen Fleischextraktlösungen der Gehalt an organischem Phosphor erheblich abnimmt, bezw. fast ganz verschwindet.

II. Bestimmung von Gesamt-Phosphor, organischem Phosphor und Stickstoff in verschiedenen Fleischextrakten.

Die als Liebig's Extrakt 1894, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903 bezeichneten Extrakte sind Proben der Liebig-Kompagnie, die in den betreffenden Jahren vertopft sind. Die Extrakte K und F sind fremde, von der Liebig-Kompagnie uns gesandte Extrakte von fraglicher Reinheit, Liebigs Extrakt L, Cibil's Extrakt und die beiden Flagge-Extrakte sind am Orte von einem Engros-Drogengeschäft bezogen, und zwar Flagge-Extrakt I im Jahre 1904, Flagge-Extrakt II im Jahre 1905.

Die Phosphorbestimmungen wurden in der oben angegebenen Weise ausgeführt; die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl, zu jeder Bestimmung dienten 10 ccm der zur Bestimmung des Gesamt-Phosphors hergestellten Lösung.

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen.

Bezeichnung des Fleischextraktes		Gesamt-Phosphor		Organischer Phosphor		Stickstoff in % vom Extrakt	Organischer Phosphor in % des Gesamt-Phosphors
		$Mg_2P_2O_7$ g	in % vom Extrakt	$Mg_2P_2O_7$ g	in % vom Extrakt		
Liebig-Extrakt 1894 . .	a)	0,3312	3,29	0,1846	0,38	9,00	11,6
	b)	0,3280	3,26	0,1847	0,38	9,12	
" 1899 . .	a)	(0,2996	2,98) [1]	0,1165	0,24	9,12	10,4 [1]
	b)	0,2260	2,25	0,1140	0,23	9,22	
" 1900 . .	a)	0,2242	2,23	0,1115	0,23	9,74	10,0
	b)	0,2238	2,22	0,1095	0,22	9,71	
" 1901 . .	a)	0,3059	3,03	0,1380	0,28	9,36	9,3
	b)	0,3090	3,07	0,1408	0,29	9,26	
" 1902 . .	a)	0,3048	3,03	0,1473	0,31	9,31	9,8
	b)	0,3044	3,02	0,1382	0,28	9,30	
" 1903 . .	a)	0,3100	3,08	0,1630	0,34	9,22	10,9
	b)	0,3156	3,14	0,1640	0,34	9,19	
" L . . .	a)	0,2948	2,91	0,0900	0,19	9,12	6,9
	b)	0,2946	2,91	0,1019	0,21	9,12	
Flagge-Extrakt I . . .	a)	0,2942	2,93	0,0974	0,20	9,15	6,8
	b)	0,2940	2,92	0,0920	0,19	9,05	
" II . . .	a)	0,2202	2,18	0,0800	0,17	—	7,4
	b)	0,2176	2,16	0,0732	0,15	—	
Cibil's Extrakt	a)	0,1908	0,66	0,0466	0,05	2,56	7,7
	b)	0,1850	0,64	0,0468	0,05	2,50	
Extrakt K	a)	0,2172	2,16	0,0902	0,19	9,07	8,6
	b)	0,2160	2,15	0,0886	0,18	8,93	
Extrakt F	a)	0,5124	5,09	0,0801	0,17	7,83	3,4
	b)	0,5022	4,99	0,0809	0,17	—	

Die Prozente des organischen Phosphors vom Gesamtphosphor schwanken bei den 6 von der Liebig-Kompagnie geschickten Proben von 9,3 bis 11,6 und betragen im Durchschnitt 10,3 %. Das Alter des Extraktes übt offenbar keinen Einfluß auf dieses Verhältnis aus; die beiden höchsten Werte finden wir für die Extrakte aus den Jahren 1894 und 1903. Wesentlich niedrigere Prozentzahlen fanden wir für die in Leipzig gekauften Extrakte und zwar untereinander ähnliche Werte: Liebig-Extrakt 6,9, Flagge-Extrakte 6,8 und 7,4. Ob hier eine ungünstige Lagerung der Extrakte die Ursache ist oder andere unbekannte Umstände, oder ob die drei Extrakte zufällig einen geringen Gehalt an organischem Phosphor besaßen, läßt sich heute nicht sagen.

[1]) Für Liebig-Extrakt 1899 ist der gefundene Wert für Gesamt-Phosphor und damit der für den Prozentgehalt an organischem Phosphor vom Gesamt-Phosphor unsicher, da in der eingeklammerten Parallelbestimmung ein wesentlich anderer Wert erhalten wurde, die Bestimmung jedoch wegen Mangel an Material nicht wiederholt werden konnte.

Es scheint uns, daß die Methode zur Beurteilung von Fleischextrakten brauchbar sein wird, nützlich nicht nur für den Konsumenten, indem dem Nahrungsmittelchemiker ein neues Mittel zur Untersuchung des Fleischextraktes auf Reinheit und Unverdorbenheit in die Hand gegeben wird, sondern auch nützlich für die Extrakt-Fabriken, indem diese einen neuen Weg zur Kontrolle beim Einkauf von Extrakt von anderen Fabrikanten erhalten. Ein zum Zwecke der Korrektion gemachter Zusatz von Kasein oder Umwandlungsprodukten desselben ist ausgeschlossen, da Kasein selbst nur 3- bis 4-mal soviel organischen Phosphor als die Extrakte enthält. Ebenso ist eine Korrektion mit Eigelb wegen des relativ geringen Phosphorgehaltes nicht möglich; Glycerin-Phosphorsäure würde selbst in kleinen Mengen nachweisbar sein.

Selbstverständlich wollen wir nicht auf Grund des geringen Zahlenmaterials schon heute bestimmte Grenzen für den Gehalt an organischem Phosphor in Prozenten des Gesamt-Phosphors aufstellen. Wir hoffen aber, daß von anderer Seite, namentlich den Laboratorien der Extrakt-Kompagnien und den Kontroll-Laboratorien diese Zahl regelmäßig bestimmt wird und so das Material für eine richtige Beurteilung der Methode gewonnen wird.

Die Berechnung wird außerordentlich einfach, wenn man an Stelle der in den mitgeteilten Versuchen verwendeten Mengen Fleischextraktes von 7 g und 15 g die Mengen 6,96 und 15,467 g verwendet. Denn die Berechnung der Prozente des Gesamt-Phosphors ist folgende:

$$\text{\% Gesamt-Phosphor} = \frac{p_1 \times f \times 250 \times 100}{6,967 \times 100}$$

wo p_1 die gefundene Menge Magnesiumpyrophosphat, f der den absoluten Wert für p_1 aus Magnesiumpyrophosphat ergebende Faktor 0,2784 ist; also:

$$\text{\% Gesamt-Phosphor} = \frac{p_1 \times 0,2784 \times 250}{6,96} = p_1 \times 10$$

Ferner:

$$\text{\% Organischer Phosphor} = \frac{p_2 \times f \times 100 \times 500}{15,467 \times 450} = p_2 \frac{0,2784 \times 1000}{15,467 \times 9} = p_2 \times 2.$$

Unsere Zahl $\frac{\text{\% Organischer Phosphor} \times 100}{\text{\% Gesamt-Phosphor}}$ **ist demnach:** $\frac{p_2 \times 2 \times 100}{p_1 \times 10} = \frac{p_2}{p_1} \times 20.$

Die Wägungen der Extraktmengen brauchen nur auf 0,01 g genau zu sein.

Selbstverständlich läßt sich auch der Phosphor in den Lösungen der Schmelzen titrimetrisch bestimmen, jedoch halten wir die gewichtsanalytische Bestimmung in diesem Falle für genauer.

Kurz zusammengefaßt, ist die Methode folgende:

I. Bestimmung des Gesamt-Phosphors: 6,96 g Fleischextrakt werden zu 250 ccm gelöst, je 100 ccm werden in der Silberschale eingedampft, mit Ätznatron und Salpeter verschmolzen und die Phosphorsäure mit Molybdänsaurem Ammon und darauf mit Magnesiamixtur gefällt:

% Gesamt-Phosphor = gefundene g Magnesiumpyrophosphat × 10.

II. Bestimmung des organischen Phosphors: Je 15,467 (15,47) g Fleischextrakt werden in einem 500 ccm-Maßkolben mit 200 bis 300 ccm Wasser gelöst, die Phosphate werden mit 10%-iger Baryumchloridlösung (meist 50 ccm) und 10%-igem Ammoniak (meist 10 ccm) gefällt; es wird bis zur Marke aufgefüllt, in einen 450 ccm-Maßkolben filtriert, das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Ätznatron und Salpeter verschmolzen und der Phosphor wie unter I bestimmt:

% organischer Phosphor = gefundene g Magnesiumpyrophosphat × 2.

$$\text{Zahl: } \frac{\text{\% Organischer Phosphor}}{\text{\% Gesamt Phosphor}} \times 100 = \frac{\text{gefundene g } (Mg_2P_2O_7)_2}{\text{gefundene g } (Mg_2P_2O_7)_1} \times 20.$$

Über Liebig's Fleischextrakt.

Mitteilung I.

Von

Professor Dr. Fr. Kutscher.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.

Seit den glänzenden Arbeiten Liebig's über den Muskelextrakt ist derselbe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, uns nur annähernd über die zahlreichen Körper, die ihn zusammensetzen, aufzuklären. Vielmehr hat der Ausspruch Kühne's, daß uns von den organischen Bestandteilen des Fleischextraktes kaum 25% bekannt sind, noch immer seine Geltung. Die Ursache, warum die aufgewandte Mühe in keinem Verhältnis zu den gewonnenen Ergebnissen steht, ist jedenfalls in der eigenartigen Zusammensetzung des Fleischextraktes zu suchen. Derselbe ist reich an nicht krystallisierenden Substanzen, die jede Arbeit mit ihm sehr erschweren und die man bisher nur unvollkommen beseitigen konnte. Aber auch wenn man diese Körper wegschaffte, mußte ein immer noch schwer zugänglicher Rest bleiben, in dem sich die zahlreichen krystalloiden Körper gegenseitig an ihrer Abscheidung hinderten und aus dem man höchstens die schon bekannten Substanzen von großem Krystallisationsvermögen, wie Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, leicht gewinnen kann.

Es ließ sich erwarten, daß, wenn man die Verhältnisse vereinfachte, die kolloiden Substanzen ganz, die krystalloiden zum Teil entfernte, ein weniger spröder Rest verbleiben würde. Von dieser Voraussetzung ausgehend ist von Steudel und mir folgendes Reinigungsverfahren ausgearbeitet worden[1]):

450 g Liebig's Fleischextrakt wurden in 2500 ccm Wasser gelöst und mit einer 20%-igen Tanninlösung ausgefällt. Die Fällung soll vollkommen sein, d. h. eine Probe der ausgefällten Flüssigkeit soll auf vorsichtige Zugabe von Tanninlösung klar bleiben oder nur schwache Trübung zeigen. Man braucht, um dieses zu erreichen, etwa 500—600 g Tannin. Ich möchte hier gleich eine auffallende Erscheinung erwähnen, die ich nicht bei allen, aber bei zahlreichen Versuchen beobachten konnte. Nachdem zunächst ein massiger Niederschlag in der Flüssigkeit aufgetreten ist, stellt sich ein Stadium ein, in dem sich die Flüssigkeit auf weitere Zufügung von Tanninlösung milchig trübt. Weitere Zugabe von Tannin scheint nun nichts weiter zu ändern, wenn man nur die Hauptmasse der Flüssigkeit beobachtet. Versetzt man dagegen eine kleine Menge der trüben Flüssigkeit vorsichtig unter Umschütteln mit Tanninlösung, so beobachtet man bald das Auftreten eines neuen flockigen Niederschlages, der die Trübung mitreißt. Auch die Hauptmasse der trüben Flüssigkeit muß man mit Tanninlösung behandeln, bis sich beim Umrühren ein flockiger Niederschlag zeigt. Mit dem Auftreten desselben ist die Ausfällung in der Regel beendet. Die

---

[1]) Zu diesen gemeinsamen sowie zu meinen eigenen Versuchen wurde ausschließlich „Extraktum carnis Liebig" benutzt, weil seine vollendete und gleichmäßige Qualität von zwei namhaften Gelehrten, den Geheimräten Professor Dr. C. von Voit und Professor Dr. Max Rubner garantiert wird. — Will man alle Substanzen, die ich im folgenden beschreiben werde, isolieren, so ist es nicht ratsam, weniger als den Inhalt einer Pfundbüchse (450 g) in Arbeit zu nehmen.

ausgefällte Flüssigkeit läßt man 24—48 Stunden an einem kühlen Orte stehen. In dieser Zeit sintert der mächtige Tanninniederschlag zu einer braunen, zusammenhängenden Masse von pechartiger Konsistenz zusammen, über der eine klare, gelbliche Flüssigkeit steht, die man meist ohne Filtration vom Niederschlag abgießen kann, doch filtriert sie auch leicht. Der Niederschlag wird nur oberflächlich gewaschen. Die Flüssigkeit wird nun zur Entfernung des überschüssigen Tannins mit Barytwasser versetzt. Um nicht zu große Flüssigkeitsmassen zu erhalten benutzt man eine auf 50° C erwärmte und bei dieser Temperatur gesättigte Lösung von Baryumhydroxyd. Man soll Barytwasser solange zusetzen, bis sich an der Oberfläche der gefällten Flüssigkeit beim Umrühren ein rötlicher Schaum zeigt. Die Filtration des mächtigen Niederschlages von Baryumtannat würde mit den gewöhnlichen Filtrationsvorrichtungen Schwierigkeiten machen, sie läßt sich dagegen leicht mit Hilfe der von Kossel beschriebenen Nutsche bewerkstelligen [1]). Um aus dem mißfarbenen Filtrate die letzten Reste des Tannins zu beseitigen, geht man in folgender Weise vor: Dasselbe wird mit Schwefelsäure schwach übersäuert und in die Flüssigkeit, ohne vorher das ausgefallene Baryumsulfat zu entfernen, Bleioxyd im Überschuß eingetragen. Es genügt die von Kahlbaum in den Handel gebrachte bessere Marke, vorteilhafter ist allerdings frisch gefälltes. Rührt man die mit Bleioxyd versetzte Flüssigkeit mit dem Glasstabe einige Zeit um, so wird sie schnell fast farblos und nimmt meist alkalische Reaktion an. Das Blei hat die Reste des Tannins und die überschüssige Schwefelsäure aufgenommen, aber sicher sind noch andere Körper damit schwerlösliche Verbindungen eingegangen. Doch ist dieser Niederschlag bisher nicht näher untersucht.

Vom Baryumsulfat etc. wird abgesaugt. Das erhaltene Filtrat gibt nun bereitwillig eine Anzahl bisher nicht bekannter Bestandteile von Liebig's Fleischextrakt her. Die weiteren Methoden, die zu ihrer Isolierung führten, sind von mir allein ausgearbeitet worden. Ist die Reaktion des Filtrates an sich schon alkalisch gegen Lackmus, so engt man es direkt zunächst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup ein. War die Reaktion des Filtrates sauer, dann gibt man der Flüssigkeit noch etwas frisch gefälltes Bleioxyd zu. Beim Einengen stellt sich auch hier bald alkalische Reaktion ein. Aus der eingeengten Flüssigkeit scheiden sich zunächst mäßige Mengen von Bleiverbindungen aus; danach können sich bereits auf dem Wasserbade reichlich Kreatin-Krystalle abscheiden. Jedenfalls erstarrt die auf ein kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit, wenn man sie 24—48 Stunden an einem kühlen Orte stehen läßt, zu einem Krystallbrei, der der Hauptsache nach aus Kreatin und Kreatinin besteht. Die Krystalle werden scharf abgesaugt und nur mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, um nicht zu viel von dem leicht löslichen Kreatinin in das Waschwasser zu bekommen. Die Mutterlauge von dem Kreatin etc. wird mit dem Waschwasser vereinigt und mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei fällt Schwefelsaures Blei aus, das man durch Filtration entfernt. Das neue Filtrat wird mit 20%-iger Silbernitratlösung ausgefällt. Der entstehende Niederschlag besteht der Hauptsache nach aus Chlorsilber und den Resten der Alloxurbasen, doch mögen auch noch andere Körper hineingehen. Nach 24 Stunden saugt man diesen Niederschlag ab. Das Filtrat davon wird mit 20%-iger Silbernitratlösung versetzt bis eine Probe, in gesättigtes Barytwasser gebracht, nicht mehr einen weißen, sondern sofort einen braunen Nieder-

[1]) Die von Kossel beschriebene Nutsche ist durch den Mechaniker des hiesigen Physiologischen Institutes, Herrn Rink, zu beziehen.

schlag gibt. Für 450 g Fleischextrakt werden etwa 150—200 g Silbernitrat gebraucht, um dieses zu erreichen. Nunmehr fügt man der silberhaltigen Flüssigkeit so lange kalt gesättigtes Barytwasser zu, bis eine Probe, mit Barytwasser versetzt, keine Fällung mehr gibt; ein größerer Überschuß von Baryt ist zu vermeiden, da durch denselben ein Teil der Silberverbindungen zersetzt werden kann. Die ausgefallenen Silberverbindungen werden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

I. Verarbeitung der Silberverbindungen.

Um die schwerlöslichen Silberverbindungen aufzuteilen, bin ich in folgender Weise vorgegangen: Dieselben wurden sorgfältig mit Wasser verrieben, einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben, um den anhaftenden Baryt zu beseitigen und nun in die Masse zunächst in der Kälte, dann in der Wärme unter Druck Schwefelwasserstoff eingeleitet. Vom Schwefelsilber wurde abfiltriert und das Filtrat zum Syrup eingeengt. Derselbe erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Die Krystalle bestehen zum Teil aus Kreatinin, das durch Silbernitrat und Barytwasser sich ebenfalls fast vollständig abscheiden läßt. Um das Kreatinin zu beseitigen, bringt man die gesamte Masse unter absoluten Alkohol und kocht sie mehrfach mit neuen Mengen absoluten Alkohols aus. Dabei bleibt ein beträchtlicher Teil ungelöst zurück, während das Kreatinin der Hauptmenge nach vom Alkohol aufgenommen wird. Der Rückstand wird in Wasser gelöst — dabei bleibt meist ein wenig Kreatin zurück —, mit Tierkohle entfärbt und von neuem zum Syrup eingeengt, den man mit absolutem Alkohol überschichtet. Läßt man die Masse leicht bedeckt stehen, so scheidet sich eine bisher unbekannte Base beim allmählichen Verdunsten des Alkohols in festen Krusten ab, die sich von dem nicht krystallisierten Rest absaugen läßt. Will man sie nochmals umkrystallisieren, so geht man wie eben beschrieben vor. Eine Umkrystallisation aus Wasser ist nicht gut möglich, weil sie darin zu leicht löslich ist. Diese neue Base nenne ich Ignotin.

Das Ignotin ist dem Karnosin isomer und besitzt die Formel $C_9H_{14}N_4O_3$. Es krystallisiert in feinen Nadeln, die in Wasser überaus leicht löslich sind. In absolutem Alkohol dagegen ist es auch bei Siedetemperatur kaum löslich. Hingegen nimmt verdünnter Alkohol merkliche Mengen davon auf. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure habe ich bisher keine brauchbaren Verbindungen darstellen können. Auch mit Pikrinsäure, Platinchlorid, Goldchlorid und Kaliumwismutjodid liefert es keine schwerlöslichen Verbindungen. Dagegen wird es durch Silbernitrat und Ammoniak sowie durch Silbernitrat und Barytwasser in Form einer amorphen, weißen, in Wasser kaum löslichen Verbindung von konstanter Zusammensetzung abgeschieden. Der Silberverbindung kommt die Formel $C_9H_{12}Ag_2N_4O_3$ zu. Sie ist von mir benutzt worden, um das Molekulargewicht des Ignotins festzulegen. In Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak ist sie leicht löslich. Nach meinen Untersuchungen verhält sie sich ganz ähnlich wie die bisher nicht bekannten Silberverbindungen des Kreatinins, die man ebenfalls mit Silbernitrat und Barytwasser oder Silbernitrat und Ammoniak erzeugen kann. Sowohl das Ignotin- wie Kreatininsilber sind für die Isolierung dieser beiden Körper wegen ihrer geringen Löslichkeit besonders geeignet. Auch mit Phosphorwolframsäure liefert das Ignotin einen schwerlöslichen Niederschlag, der zuerst amorph ist, sich aber nach einiger Zeit in Drusen feiner, mikroskopischer Nädelchen umwandelt. Mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge versetzt, gibt eine Ignotinlösung sofort eine intensiv hellgelb gefärbte Flüssigkeit. Das Ignotin besitzt einen scharfen Zersetzungspunkt, der zu seiner Iden-

tifizierung gut geeignet ist. Beim schnellen Erhitzen zersetzt es sich unter Aufschäumen bei 248° C, nachdem es vorher sich gebräunt hat und etwas zusammengesintert ist. Für die Formel $C_9H_{14}N_4O_3$ sind:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Kohlenstoff	47,7 %	47,3 %	47,1 %	47,2 %
Wasserstoff	6,2 „	6,4 „	6,4 „	6,3 „
Stickstoff	24,8 „	25,2 „	25,3 „	—

Für die Formel $C_9H_{12}Ag_2N_4O_3$ sind:

	Berechnet	Gefunden
Silber	49,1 %	49,7 %

Um eine weitere Verbindung aus dem Silberniederschlage zu isolieren, wurde bei einer anderen Darstellung derselbe ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelsilber stark eingeengt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Darauf wurde wieder 20 %-ige Silbernitratlösung zugegeben, die entstandene Fällung beseitigt und dem Filtrat 20 %-ige Silbernitratlösung zugefügt, bis eine Probe sofort einen braunen Niederschlag mit gesättigter Barytlösung gab. Nun wurde die Hauptmasse vorsichtig mit Barytwasser unter Kontrolle von ammoniakalischer Silberlösung [1]) ausgefällt und zwar wurde mit dem Zusatze von Barytwasser so lange fortgefahren, bis ein Tropfen der gefällten Flüssigkeit mit einem Tropfen der ammoniakalischen Silberlösung zusammengebracht an der Berührungsstelle nur eine schwache Trübung erkennen ließ. Der so erhaltene Niederschlag besteht der Hauptsache nach aus Kreatinin- und Ignotinsilber, das man auf diese Weise fast quantitativ von den durch Silbernitrat und Ammoniak nicht fällbaren Basen abtrennen kann. Um die letzteren zu gewinnen, hat man nur nötig, dem Filtrat obigen Niederschlages Barytwasser weiter zuzufügen, bis durch dasselbe eine Fällung nicht mehr eintritt. Diese letzte Silberfällung saugte ich ab, schwemmte sie in Wasser auf und zersetzte sie mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelsilber schied beim Einengen etwas Baryumkarbonat ab und lieferte schließlich einen stark alkalisch reagierenden Syrup, der im Exsikkator schnell zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert, von neuem auf ein kleines Volumen gebracht. Es schied sich jetzt schnell ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Nitrat in weißen glänzenden Blättern ab. Dasselbe wurde durch die Analyse als Methylguanidinnitrat erwiesen.

Das Methylguanidinnitrat ist meines Wissens bisher nicht dargestellt worden. Es krystallisiert in rechtwinkeligen, rhombischen Täfelchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. In absolutem Alkohol ist es sehr wenig löslich. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 155° zu einer klaren Flüssigkeit.

Zur weiteren Identifizierung wurde von mir noch das Methylguanidingoldchlorid und das Methylguanidinplatinsulfocyanat dargestellt. Die letzte Verbindung war bisher nicht bekannt. Man erhält sie leicht, wenn man Methylguanidinitrat mit einer 4 %-igen wässerigen Lösung von Kaliumplatinsulfocyanat übergießt. Die Umsetzung erfolgt fast

[1]) Die ammoniakalische Silberlösung ist so zu bereiten, daß man 2—3 ccm 10 %-iger Silbernitratlösung mit Ammoniak versetzt, bis sich eben alles ausfallende Silberoxyd wieder gelöst hat. Dann fügt man noch 1—2 Tropfen 10 %-iger Ammoniaklösung zu.

momentan. Krystallisiert man das abgeschiedene Krystallpulver aus Wasser um, so erhält man das Methylguanidinplatinsulfocyanat in roten, prachtvollen, glänzenden, durchsichtigen Säulen. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Trocknen verlieren sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit. Die vom Krystallwasser befreiten Krystalle schmelzen zwischen 175°—180° zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

Ich lasse die Ergebnisse der verschiedenen Analysen folgen:

	$C_2H_7N_3 . HNO_3$		$C_2H_7N_3 . HCl . AuCl_3$		$(C_2H_7N_3 . CNSH)_2 . Pt(CNS)_4$	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	17,6 %	17,9 %	5,8 %	6,3 %	17,4 %	17,7 %
Wasserstoff	5,9 „	6,7 „	2,0 „	2,2 „	2,3 „	2,7 „
Stickstoff	—	—	10,2 „	10,8 „	24,4 „	24,7 „
Gold	—	—	47,7 „	47,7 „	Platin 28,2 „	{ 28,1 „ 28,5 „

Außer dem Methylguanidin enthält die letzte Fraktion nur noch geringe Mengen anderer Basen.

II. Verarbeitung des Filtrates der Silberverbindungen.

Das Filtrat der Silberverbindungen wurde durch Salzsäure vom Silber, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Man muß soviel Phosphorwolframsäure zufügen, bis eine Probe auf erneute Zugabe von Phosphorwolframsäure längere Zeit (1—2 Minuten) klar bleibt. Um dies zu erreichen, ist für 450 g Fleischextrakt ungefähr die aus 750—1000 g Wolframsaurem Natron nach Drechsel's Vorschrift gewonnene Phosphorwolframsäure notwendig. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und mit Barytwasser zersetzt. Das Filtrat vom Baryumwolframat wird durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und zum Syrup eingeengt. Derselbe erstarrt schnell zu einem Krystallbrei, der der Hauptsache nach aus Kreatin, Kreatinin und Kaliumkarbonat besteht. Man saugt die Krystalle ab und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser. Die Mutterlauge samt dem Waschwasser wird wieder zum Syrup eingeengt, der mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert wird. Die saure Flüssigkeit wird mit absolutem Alkohol versetzt, so lange die entstehende krystallinische Fällung sich vermehrt. Mengen sich dem Niederschlag schmierige Bestandteile bei, dann ist der Flüssigkeit noch Salzsäure zuzufügen, durch die sie wieder in Lösung gebracht werden. Der Niederschlag, der nur aus anorganischen Salzen, namentlich Kaliumchlorid, besteht, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat engt man auf dem Wasserbade ein, bis eine abgekühlte Probe auf Zugabe von alkoholischer Quecksilberchloridlösung sofort einen starken, körnig-krystallinischen Niederschlag fallen läßt. Ist dieser Punkt erreicht, dann fällt man die ganze Masse mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung aus. Nach 24—48 Stunden saugt man die Fällung ab und wäscht sie mit gesättigter alkoholischer Sublimatlösung aus. Ich will diese Quecksilberfällung als Fällung A bezeichnen.

Verarbeitung von Fällung A.

An der Fällung A sind zum mindesten drei verschiedene Körper beteiligt. Um dieselben voneinander zu trennen, wird der Niederschlag in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird zum Syrup

eingeengt und mit absolutem Alkohol aufgenommen; dabei bleibt etwas anorganische Substanz ungelöst zurück. Die alkoholische Lösung wird mit alkoholischer Platinchloridlösung unter sorgfältiger Vermeidung eines größeren Überschusses dieses Reagenses ausgefällt. Die voluminöse Platinfällung wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in wenig Wasser aufgeschwemmt. Dabei bleibt ungelöst ein in Wasser schwer lösliches Platinat. Dasselbe zeigte in den verschiedenen Proben, die ich verarbeitete, nicht die gleiche Zusammensetzung. In zwei Fällen war es in Wasser sehr schwer löslich, krystallisierte in Oktaedern und zeigte die Zusammensetzung und Eigenschaften des Muskarinplatinates, von dem es sich nur durch Fehlen des Krystallwassers unterschied. Ich will diese Base vorläufig also Karnomuskarin bezeichnen. Die Ausbeute an dieser Base war sehr gering, sie reichte bisher nicht zu einer vollständigen Analyse. In den meisten Fällen vermißte ich das Karnomuskarin, dagegen trat hier das Platinat einer bisher unbekannten Base auf, die sich an anderer Stelle in reichlicher Menge isolieren läßt. Ich werde später auf diesen Körper eingehen.

Von den in Wasser schwer löslichen Platinaten saugt man ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Platin, engt stark ein und fällt mit 10 %-iger wässeriger Goldchloridlösung fraktioniert aus. Die einzelnen Fällungen werden abgesaugt und so oft umkrystallisiert, bis ihr Goldgehalt konstant geworden ist. Das Filtrat der einzelnen Fällungen ist, bevor man es von neuem mit Goldchlorid fällt, immer wieder zum dünnen Syrup einzuengen, da die eine der hier ausfallenden Verbindungen, trotzdem ihr Goldsalz in Wasser schwer löslich ist, merkwürdigerweise nur aus stark konzentrierter Lösung ausfällt.

Aus den ersten 2—3 Fraktionen habe ich so eine in dünnen, sechsseitigen, hellgelben Blättchen krystallisierende Goldverbindung erhalten, der der Analyse nach jedenfalls die Formel $C_6H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$ zuzuschreiben ist. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Homologes des Cholins. Der freien Base würde danach die Formel $C_6H_{17}NO_2$ zukommen. Ich nenne dieselbe vorläufig Neosin. In einzelnen Proben von Fleischextrakt kann das Neosin durch andere sehr ähnliche Verbindungen von höherem Goldgehalt ersetzt sein. Die Untersuchung desselben ist noch nicht abgeschlossen.

Das Neosingoldchlorid ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. In absolutem Alkohol ist es leicht löslich. Bei 202—205° C schmilzt es ohne Zersetzung zu einer roten, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt.

Weit reichlicher und stets vorhanden ist die in den späteren Fraktionen mit Goldchlorid fallende Base. Ich will dieselbe Novain nennen. Sie bildet meist schon in der dritten Fraktion den alleinigen Bestandteil der Fällung. Ihr Goldsalz ist dimorph. Es fällt zuerst in kleinen, hellgelben mikroskopischen Blättchen aus, die sich bald langsamer bald schneller in lange, kräftige, vierseitige Säulen von starkem Glanz und vollkommener Durchsichtigkeit umwandeln. Dabei ist der Farbenton der Säulen rotgelb und viel tiefer wie derjenige der Blättchen, sodaß man zwei ganz verschiedene Körper in Händen zu haben glaubt, wenn sich neben den Säulen, die centimeterlang werden können, noch unverwandelte Blättchen finden. Aus heißen, übersättigten Lösungen scheidet sich die Goldverbindung zunächst als ein Öl ab, das beim Erkalten schnell krystallisiert. Die Goldverbindung schmilzt bei 155° C zu einer klaren roten Flüssigkeit, die nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Ihr kommt die Formel $C_7H_{17}NO_2 \cdot HClAuCl_3$ zu. Stellt man aus der Goldverbindung das Chlorid dar, so

erhält man dasselbe zunächst als Syrup, der, über Schwefelsäure im Exsikkator gehalten, nach einiger Zeit Drusen von feinen Nadeln anschießen läßt.

Ich lasse das Ergebnis der verschiedenen Analysen hier folgen:

$(C_5H_{14}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	18,5 %	18,7 %
Wasserstoff	4,4 „	4,7 „
Platin	30,1 „	29,9 „ 29,9 „

$C_6H_{16}NOCl . AuCl_3$

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Kohlenstoff	15,8 %	16,2 %	15,7 %
Wasserstoff	3,5 „	3,3 „	3,7 „
Sticktoff	3,1 „	—	3,2 „
Gold	43,2 „	43,4 „ 43,6 „	43,7 „ 43,3 „

$C_7H_{17}NO_2 . HCl . AuCl_3$

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV
Kohlenstoff	17,2 %	17,6 %	17,6 %	17,6 %	17,6 %
Wasserstoff	3,7 „	3,5 „	3,7 „	3,8 „	3,6 „
Stickstoff	2,9 „	3,1 „	3,2 „	—	—
Gold	40,5 „	39,9 „	39,7 „	39,8 „	39,8 „

Engt man das alkoholische Filtrat der Fällung A stark auf dem Wasserbade ein und läßt es bedeckt einige Tage an einem kühlen Orte stehen, so findet eine reichliche Krystallabscheidung statt. Ich will dieselbe als Fällung B bezeichnen.

Verarbeitung von Fällung B.

Die Fällung B wird abgesaugt, mit alkoholischer Sublimatlösung gewaschen, in heißem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird zum Syrup eingeengt. Derselbe setzt nach einiger Zeit Krystalle ab, die aus salzsaurem Kreatinin bestehen. Zu ihrer Entfernung versetzt man die ganze Masse mit kaltem absolutem Alkohol, in dem das salzsaure Kreatinin ziemlich schwer löslich ist und saugt die Krystalle ab. Das alkoholische Filtrat wird unter Vermeidung eines größeren Überschusses mit Platinchlorid ausgefällt. Die sehr voluminöse Fällung saugt man nach einiger Zeit ab, wäscht sie mit absolutem Alkohol aus und schwemmt sie in wenig Wasser auf. Man saugt den Rückstand ab und löst ihn in heißem Wasser. Die Lösung dampft man auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ab. Nach dem Erkalten scheidet sich reichlich das schöne Platinat einer neuen bisher unbekannten Base ab, die ich Oblitin nennen will. Man saugt das Platinat ab und wäscht es mit kaltem Wasser und Alkohol aus; es ist sofort analysenrein. Das Platinat des Oblitins krystallisiert in hellroten, glänzenden Oktaedern oder Blättchen, es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; in absolutem Alkohol ist es vollkommen unlöslich. Es zersetzt sich scharf unter Aufschäumen bei 230° C, nachdem es vorher etwas zusammengesintert ist. Ihm kommt die Formel $C_{18}H_{38}N_2O_5 . 2HCl . PtCl_4$ zu. Außer Kreatinin und Oblitin ließ sich in Fraktion B keine andere Base nachweisen.

Die Fraktion B umfaßt die in Alkohol leichter löslichen Quecksilberverbindungen. Es ist aber klar, daß bei starker Konzentration der mit alkoholischer Sublimatlösung zu fällenden Flüssigkeit ein Teil dieser Verbindungen schon in Fraktion A eingehen kann. Da weiter das Platinat des Oblitins in kaltem Wasser schwer löslich

ist, so kann es zuweilen an Stelle des Karnomuskarinplatinates erscheinen. Es ist denn von mir auch in der Tat aus Fraktion A etwas Oblitinplatinat dargestellt worden. Ich lasse das Ergebnis der Analyse folgen:

$C_{18}H_{38}N_2O_5 . 2HCl . PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Kohlenstoff	28,0 %	28,0 %	28,1 %
Wasserstoff	5,2 „	5,4 „	5,6 „
Stickstoff	3,6 „	4,3 „	4,2 „
Platin	25,2 „	25,1 „	25,0 „

Im Filtrat von Fällung B kann man eine dritte Quecksilberfällung erzeugen, indem man es abwechselnd mit alkoholischer Sublimat- und alkoholischer Natriumacetatlösung versetzt. Die reichlich entstehende Fällung will ich als Fällung C bezeichnen. Sie umfaßt bis auf Spuren den Rest der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man das Filtrat von C von Alkohol und Quecksilber befreit. In der so gewonnenen Flüssigkeit erzeugt Phosphorwolframsäure kaum noch einen Niederschlag. Fällung C ist von mir bisher nicht aufgeteilt worden, doch lassen sich auch aus ihr mit geeigneten Methoden krystallinische Substanzen gewinnen.

Nachdem es mir gelungen war, ein Verfahren auszuarbeiten, das ohne sonderliche Schwierigkeit gestattet, eine Reihe neuer, sehr charakteristischer Bestandteile aus Liebig's Fleischextrakt darzustellen, trat ich der Frage näher, ob in der Tat die Zusammensetzung desselben stets gleichmäßig ist, oder ob sie Schwankungen unterworfen ist. Im ersten Falle mußte ich in verschiedenen Proben stets die gleichen Substanzen in annähernd gleicher Ausbeute finden, im letzten Fall mußte der eine oder andere Körper fehlen oder die Ausbeuten sich wesentlich voneinander unterscheiden. Zur Entscheidung dieser Fragen sind von mir folgende Versuche angestellt worden:

I. Im Dezember des Jahres 1899 waren mir auf meine Bitte von der General-Agentur der Liebig-Kompagnie in Antwerpen 4 kg Fleischextrakt zur Verfügung gestellt worden. Ich möchte der Liebig-Kompagnie für die kostenlose Abgabe dieses Materials meinen verbindlichsten Dank hier aussprechen. Der mir zugestellte Fleischextrakt war nicht genau nach dem sonst üblichen Verfahren dargestellt, er wurde als Versuchsextrakt bezeichnet. Von diesem Präparat habe ich 1 kg verarbeitet.

Es wurde darin gefunden: Ignotin etwa 6 g, Karnomuskarinplatinat etwa 0,4 g, Neosingoldchlorid etwa 0,6 g, Novaingoldchlorid etwa 10 g. Auf Methylguanidin und Oblitin ist nicht geprüft worden.

II. Die zweite Probe ist von mir Ende des Jahres 1902 von einer hiesigen Handlung (Justus W. Berdux) gekauft worden. Es war ein englisches Pfund in bekannter Verpackung. In ihr sind gefunden worden: Ignotin, Karnomuskarinplatinat etwa 0,3 g, Neosingoldchlorid etwa 0,5 g, Novaingoldchlorid etwa 2,5 g. Auf die anderen Körper ist nicht untersucht worden.

III. Zu Beginn des Juni dieses Jahres wurden von mir aus einer hiesigen Handlung (Kraatz) vier englische Pfund in gewöhnlicher Packung gekauft und verarbeitet. Dieselben gaben Methylguanidinnitrat etwa 4,5 g, Novaingoldchlorid etwa 10 g, Oblitinplatinat etwa 13 g. Dagegen ließen sich auch nicht Spuren von Karnomuskarin und Neosin nachweisen. Wahrscheinlich fehlte auch das Ignotin oder war nur in sehr

geringer Menge vorhanden. An Stelle des Neosins trat eine andere Base auf, über die ich demnächst berichten werde.

IV. Am 24. Juli 1905 kaufte ich aus einer anderen Handlung (Estor) ein englisches Pfund in bekannter Packung. Dasselbe lieferte etwa 3 g Ignotin, 1,5 g Methylguanidinnitrat und etwa 8 g Oblitinplatinat. Karnomuskarin fehlte auch hier vollkommen. Die Untersuchung auf Neosin und Novain ist noch nicht abgeschlossen.

V. Am 5. August 1905 wurde nochmals ein englisches Pfund (von Estor) gekauft. Dasselbe fand sich in einer mir bisher unbekannten Packung, nämlich in luftdicht geschlossener Blechbüchse. Ich habe diese Probe verarbeitet, weil mich namentlich die Frage interessierte, ob das Methylguanidin ein ständiger Bestandteil des Fleischextraktes ist. Es ließ sich auch in dieser Probe leicht nachweisen. Die übrigen Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Die Ergebnisse will ich der Übersichtlichkeit wegen in der folgenden Tabelle zusammenstellen:

Versuch	Ignotin	Karnomuskarinplatinat	Neosingoldchlorid	Novaingoldchlorid	Oblitinplatinat	Methylguanidinnitrat
1 kg Versuchsextrakt	6 g	0,4 g	0,6 g	10 g	nicht untersucht	nicht untersucht
450 g Extrakt aus Versuch II	ein Teil ging verloren, etwa 2 g	0,3 g	0,5 g	2,5 g	nicht untersucht	nicht untersucht
1800 g Extrakt aus Versuch III	?	fehlt	fehlt	10 g	13 g	4,5 g
450 g Extrakt aus Versuch IV	3 g	fehlt	—	—	8 g	1,5 g
450 g Extrakt aus Versuch V	—	—	—	—	—	vorhanden

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt sofort, daß die Zusammensetzung von Liebig's Fleischextrakt keine gleichmäßige genannt werden kann und man nicht berechtigt ist, wie dies jetzt meist geschieht, einen Körper, den man das eine oder andere Mal darin gefunden hat, als ständigen Bestandteil des Muskelextraktes anzusprechen. Allerdings ist die Zahl meiner Untersuchungen nicht groß, aber mir fehlten die Hilfsmittel und Hilfskräfte, sie in ausgedehnterem Maßstabe anzustellen. Die Untersuchungen waren namentlich im Beginne mühsam und kostspielig. Sie waren mir nur möglich, indem mir durch den Direktor des hiesigen Institutes, Herrn Professor Dr. Schenck, wie immer die Mittel des Institutes in freigebigster Weise zur Verfügung gestellt wurden. Und wenn es mir gelungen ist, meine Arbeit schneller, als ich selbst erwartete, zu einem gewissen Abschluß zu bringen, so hatte ich es hauptsächlich ihm zu danken.

Hat man nicht die Absicht, sich auf die Darstellung der basischen Substanzen zu beschränken, dann fällt man besser den nach der Reinigung mit Tannin, Baryt und Bleioxyd verbleibenden Rest zunächst mit Phosphorwolframsäure. Das Filtrat von der Phosphorwolframfällung ist nach Entfernung der Phosphorwolframsäure ebenfalls leicht zu verarbeiten. In der einen oder anderen Form ist das von mir geschilderte Verfahren weiterer Anwendung fähig. Es werden sich damit ohne weiteres dem Fleisch-

extrakte ähnliche Präparate wie Ovos etc., die zurzeit als Ersatz dafür auf den Markt gebracht werden, behandeln lassen. Ferner werden die Extrakte anderer Organe sich ihm auch zugänglich erweisen. Mit bestem Erfolge ist es von Lohmann und mir schon bei unvollständiger Verdauung angewendet worden, um hier die der Darstellung krystallinischer Substanzen hinderlichen Produkte zu beseitigen.

In weiteren Abhandlungen werde ich zeigen, wie sich die von mir isolierten Substanzen zur Begutachtung von Liebig's Fleischextrakt verwenden lassen. Dabei werde ich auch auf die einschlägige Literatur näher eingehen.

Analytische Belege.

A. Zu Ignotin.

Angew. Substanz	Gefunden	Angew. Substanz	Gefunden
0,2258 g	0,3922 g CO_2; 0,1281 g H_2O	0,1728 g	37,6 ccm N; Temp. 15,0; Barom. 746
0,1692 g	37,4 ccm N; Temp. 15,0; Barom. 730	0,2713 g	0,4700 g CO_2; 0,1536 g H_2O
0,2689 g	0,4650 g CO_2; 0,1526 g H_2O	0,2000 g	0,0994 g Ag.

B. Zu Methylguanidin.

Angew. Substanz	Gefunden	Angew. Substanz	Gefunden
0,2091 g	0,1372 g CO_2; 0,1246 g H_2O	0,1588 g	0,1034 g CO_2; 0,0379 g H_2O
0,2116 g	0,0490 g CO_2: 0,0415 g H_2O	0,1470 g	31,2 ccm N; Temp. 15,0; Barom. 745
0,1969 g	18,4 ccm N; Temp. 16,0; Barom. 742	0,1089 g	0,0306 g Pt
0,1217 g	0,0581 g Au	0,1212 g	0,0346 g Pt.

C. Zu Karnomuskarin.

Angew. Substanz	Gefunden	Angew. Substanz	Gefunden
0,2045 g	0,1400 g CO_2; 0,0866 g H_2O	0,1330 g	0,0398 g Pt
		0,0993 g	0,0297 g Pt.

D. Zu Neosin.

Angew. Substanz	Gefunden	Angew. Substanz	Gefunden
0,1583 g	0,0938 g CO_2; 0,0470 g H_2O	0,1754 g	4,8 ccm N; Temp. 17; Barom. 743
0,1184 g	0,0514 g Au	0,1268 g	0,0554 g Au
0,1382 g	0,0602 g Au	0,1161 g	0,0503 g Au.
0,1824 g	0,1050 g CO_2; 0,0610 g H_2O		

E. Zu Novain.

Angew. Substanz	Gefunden	Angew. Substanz	Gefunden
0,2104 g	0,1360 g CO_2; 0,0658 g H_2O	0,1289 g	0,0512 g Au
0,2021 g	5,4 ccm N; Temp. 15; Barom. 740	0,2408 g	0,1552 g CO_2; 0,0812 g H_2O
0,1138 g	0,0454 g Au	0,1436 g	0,0571 g Au
0,2186 g	0,1408 g CO_2; 0,0731 g H_2O	0,2369 g	0,1532 g CO_2; 0,0764 g H_2O
0,1977 g	5,4 ccm N; Temp. 15; Barom. 744	0,1582 g	0,0630 g Au.

Der Goldwert blieb stets merklich hinter dem berechneten zurück, auch wenn ich das Goldsalz aus Wasser, dem ich etwas Goldchlorid und Salzsäure zugefügt hatte, umkrystallisierte.

F. Zu Oblitin.

Angew. Substanz	Gefunden	Angew. Substanz	Gefunden
0,3079 g	0,3164 g CO_2; 0,1480 g H_2O	0,2784 g	0,2870 g CO_2; 0,1394 g H_2O
0,2072 g	7,8 ccm N; Temp. 15,5; Barom. 742	0,2432 g	9,0 ccm N; Temp. 15,5; Barom. 734
0,1474 g	0,0370 g Pt	0,2112 g	0,0528 g Pt.

Alle Substanzen wurden für die Analyse bei 95° zur Gewichtskonstanz gebracht.

Marburg im September 1905.

Die Guajak-Reaktion der Milch.

Von

Assistent **Alois Arnost.**

Mitteilung aus der k. k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Czernowitz (Vorstand: Hofrat Dr. Rich. Přibram).

Das zuerst von Arnold[1]) beobachtete Verhalten der rohen Milch gegenüber Guajaktinktur wurde in der Folge vielfach zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch benutzt und sind die diesbezüglichen Angaben in der Literatur überaus zahlreich. Nichtsdestoweniger finden sich immer neue Momente bei dieser Reaktion, welche erwähnenswert sind und dazu beitragen, den Chemismus derselben dem Verständnisse näher zu bringen. In ausführlicher Weise behandelte Neumann-Wender[2]) diesen Gegenstand. Er erbrachte den Nachweis, daß die durch rohe Milch verursachte Blaufärbung der Guajaktinktur auf die Gegenwart oxydierend wirkender Enzyme zurückzuführen ist, welche beim Erhitzen zerstört werden. Neumann-Wender hat in dieser Arbeit auch das eigentümliche Verhalten verschiedener Guajaktinkturen aufgeklärt. Er fand, daß alte dem Lichte und der Luft ausgesetzt gewesene Tinkturen autoxydiert werden, d. h. daß in einer solchen Guajaklösung ein Bestandteil des Harzes Sauerstoff aufnimmt und ein organisches Peroxyd bildet. Daß dies tatsächlich der Fall ist, hat Neumann-Wender durch folgenden Versuch bewiesen:[3])

Wenn man aktive, somit peroxydhaltige Guajaktinktur erhitzt, so verliert dieselbe die Fähigkeit, mit frischer Milch ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die blaue Färbung zu geben. Daß es sich tatsächlich in der dem Lichte und der Luft ausgesetzten Tinktur um die Bildung eines Peroxydes handelt, beweist Neumann-Wender auch dadurch, daß er eine verdünnte Lösung von salzsaurem Tetramethyl-p-phenylendiamin mit einer verdünnten Diastaselösung vermischt. Es tritt keine Färbung ein. Versetzt man diese Mischung mit einigen Tropfen aktiver Guajaktinktur, so tritt sofort eine starke Violettfärbung auf, welche Reaktion sonst nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt.

Später hat Leo Liebermann[4]) diese Beobachtung bestätigt, indem er eine aktive Guajakharzlösung auf dem Wasserbade eindampfte und den Rückstand neuerlich in Alkohol löste. Die so gewonnene Tinktur reagierte nicht mehr.

Weiters wurde die Gegenwart von aktivem Sauerstoff in belichteter Tinktur durch Liebermann auch dadurch nachgewiesen, daß er dieselbe mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzte und Jodkalium-Stärkelösung hinzufügte. Es trat intensive Blaufärbung ein. Eine Kontrollprobe mit vorher gekochter, also inaktiver Guajaktinktur lieferte ein negatives Ergebnis.

---

1) Zeitschr. analyt. Chem. 1882, **21**, 285.
2) Österr. Chem.-Zeitg. 1903, **6**, 1; diese Zeitschrift 1904, **7**, 99.
3) Enzymologische Studien. Verlag von Brandt & Co. Berlin 1904, 47.
4) Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen. Bonn 1904.

In der aktiven dem Lichte und der Luft ausgesetzt gewesenen Guajakharztinktur wird durch Autoxydation von einem Bestandteile des Harzes Sauerstoff aufgenommen und in eine peroxydähnliche Verbindung verwandelt. Dieser Sauerstoff wird durch die in der rohen Milch vorhandene Peroxydase auf die Guajakonsäure übertragen, welche sodann in das blau gefärbte Ozonid übergeführt wird. Nach Neumann-Wender kann man sich somit den Verlauf der Reaktion mit autoxydierter Guajaktinktur und Milch folgendermaßen vorstellen[1]):

$$x + n.. + O_2 = x + nO_2$$
$$x + y + nO_2 = x + yO_2 + n$$
$$x + yO_2 + n = yO + xO + n \text{ u. s. w.}$$

In diesem Schema bedeutet

x = die oxydable Substanz (Guajakonsäure),
xO = das blau gefärbte Ozonid,
y = das Enzym Peroxydase,
n = die autoxydable Harzsubstanz.

In dieser Reaktion übernimmt die autoxydierte Harzsubstanz (nO_2) die Rolle von Wasserstoffsuperoxyd, während die Peroxydase y als Sauerstoffüberträger wirkt.

Gegen diese Anschauung Neumann-Wender's wendet sich Siegfeld[2]), welcher die Behauptung aufstellt, daß auch ganz frische Guajakharzlösungen starke Reaktionen geben. Siegfeld benutzte zur Ausführung seiner Reaktion eine Tinktur, hergestellt aus geraspeltem Guajakholz, von welchem 20 g mit 100 g Aceton 6 Stunden lang digeriert und abfiltriert wurden. Diese Acetonlösung gab ohne Wasserstoffsuperoxyd-Zusatz mit roher Milch eine augenblicklich auftretende sehr starke Reaktion, während eine alkoholische Lösung unter gleichen Umständen nicht reagierte. Im Gegensatze zu Siegfeld fand Zink[3]) eine frisch hergestellte Aceton-Guajaktinktur nicht reaktionsfähig.

Zur Aufklärung dieser widersprechenden Angaben habe ich zahlreiche Versuche angestellt, von welchen einige hier mitgeteilt werden mögen.

Da erfahrungsgemäß sowohl Guajakharz, als auch Guajakholz sich leicht verändern und je nach Alter und Aufbewahrung sich verschieden verhalten, hielt ich es für zweckmäßig zur Ausführung der Versuche, Lösungen von Guajakonsäure zu verwenden. Letztere wurde aus von Merck bezogenem Guajakharz nach den Angaben von Doebner und Lücker[4]) dargestellt. Mit dieser Guajakonsäure wurde eine 5%-ige Lösung in Aceton hergestellt. Die Guajakonsäure ist in Aceton sehr leicht löslich, die Lösung ist gelb gefärbt.

Es wurden Parallelversuche mit roher, frischer Milch und Diastaselösung 1 : 1000 ausgeführt, welche ebenso wie Milch eine Peroxydase enthält. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß stets je 10 ccm Milch oder Diastaselösung mit 2 ccm der Guajakonsäurelösung vermischt und eventuell auch 2 Tropfen einer 1%-igen Wasserstoffsuperoxydlösung zugefügt wurden.

Es ergaben sich nachstehende Befunde:

---

[1]) Österr. Chem.-Zeitg. 1904, 7, 535.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, 16, 766; diese Zeitschrift 1904, 8, 379.
[3]) Milch-Zeitg. 1903, 32, 193; diese Zeitschrift 1904, 7, 101.
[4]) Archiv. Pharm. 1896, 234, 599.

Guajakonsäure	Reaktion mit	
	Milch	Diastaselösung
Frisch bereitete Acetonlösung	Keine Reaktion	Keine Reaktion
Desgl. + Wasserstoffsuperoxyd	Sofort hellblau, später dunkelblau	Sofort dunkelblau
Frisch bereitete alkoholische Lösung	Keine Reaktion	Keine Reaktion
Desgl. + Wasserstoffsuperoxyd	Sofort hellblau, später dunkelblau	Sofort dunkelblau
30 Tage alte alkoholische Lösung	Sofort hellblau	Sofort hellblau
30 Tage alte alkoholische Lösung, vorher aufgekocht und erkalten gelassen	Sehr schwache Reaktion	Sehr schwache Reaktion
Aktive Tinktur eingedampft, der Rückstand wieder in Aceton aufgelöst	Keine Reaktion	Keine Reaktion
Desgl. + Wasserstoffsuperoxyd	Blaufärbung	Blaufärbung

Bei diesen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß die alkoholischen Lösungen der Guajakonsäure bedeutend länger haltbar sind, als die Acetonlösungen, welche schon nach 2—3 Stunden aktiv waren. Die belichteten Acetonlösungen nehmen eine violette Färbung an, die auf Zusatz von Wasser in Blau überging. Es dürfte dieses Verhalten mit der besseren Löslichkeit der Guajakonsäure in Aceton m Zusammenhange stehen. In der Acetonlösung scheint die Guajakonsäure in bedeutend feinerer Verteilung vorhanden zu sein, als in alkoholischer. Die Aktivierung des Sauerstoffes geht somit schneller vor sich und ebenso wird auch in der Lösung selbst der aktive Sauerstoff auf die Guajakonsäure schon nach kurzer Zeit übertragen; während bei den alkoholischen Lösungen die Blaufärbung erst dann eintritt, wenn durch die Peroxydase die Reaktion eine Beschleunigung erfährt.

Da nach den Angaben von Schönbein nicht ausgeschlossen war, daß im belichteten Aceton allein aktiver Sauerstoff entsteht, wurden vergleichende Versuche auch mit Aceton ausgeführt, das vorher dem Lichte und der Luft ausgesetzt war. Die mit derartigem Aceton bereitete Guajakonsäurelösung erwies sich jedoch im frischen Zustande als inaktiv.

Aus diesen Untersuchungen geht somit zweifellos hervor, daß die Beobachtungen von Neumann-Wender und von Liebermann, nach denen Guajaklösungen erst durch Einwirkung von Licht und Luft aktiv werden, den Tatsachen vollkommen entsprechen. Auch die Lösungen in Aceton sind, wie dies auch Zink beobachtet hat, im frischen Zustande nicht reaktionsfähig.

Die widersprechenden Angaben von Siegfeld sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß er zur Bereitung seiner Tinktur das Guajakholz 6 Stunden lang digerierte und diese Zeit nach den von mir gemachten Beobachtungen vollständig ausreicht, Guajakacetonlösungen zu aktivieren, wobei möglicherweise auch das Guajakholz selbst bereits vorher längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt war.

Über Konservierungssalze für Hackfleisch.

Von

Hermann Matthes und Fritz Müller.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Leider muß die Tatsache festgestellt werden, daß durch die Bekanntmachung des Reichskanzlers betr. gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen vom 18. II. 1902 zu § 21 des Fleischbeschaugesetzes es nicht gelungen ist, die Verwendung von Konservierungssalzen aus der Welt zu schaffen. Wenn es auch erreicht ist, die Verwendung des Schwefligsauren Natriums einzudämmen, so scheint die Borsäure doch noch verhältnismäßig häufig angetroffen zu werden. Es scheint dieses auch aus den in letzter Zeit häufiger angegebenen Prüfungsmethoden hervorzugehen. Wir möchten an dieser Stelle warnen, es mit der Suche nach empfindlichen Nachweismethoden zu weit zu treiben. Es kann durchaus nicht im Interesse der mit der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle betrauten Organe liegen, die geringsten Spuren von Borsäure im Kochsalz u. s. w. aufzusuchen und so vielleicht unberechtigte Beanstandungen herbeizuführen. Der in der Praxis stehende Nahrungsmittelchemiker muß vielmehr solche Methoden anwenden, die ihm mit Sicherheit in Betracht kommende Mengen Borsäure anzeigen, sodaß man annehmen kann, daß die Borsäure dem Konservesalz absichtlich zugesetzt ist. Zu diesem Zweck ist die Methode mit Kurkuma sehr gut geeignet. Wir benutzen mit bestem Erfolg das von Riechelmann und Leuscher[1]) angegebene Verfahren und können diese schnell und bequem auszuführende Methode auf das Wärmste empfehlen. Man muß nur genau nach Vorschrift arbeiten, genügend starke Salzsäure anwenden und bei nicht zu hoher Temperatur trocknen. Dann wird diese Methode zum qualitativen Nachweis der Borsäure stets genügen.

In allen Fällen, in welchen wir Beanstandungen wegen Borsäuregehaltes aussprechen, bestimmen wir die Borsäure quantitativ nach Partheil[2]) und heben die isolierte Borsäure als Corpus delicti auf. Gerade durch die Möglichkeit die Borsäure in Substanz isolieren zu können, scheint uns die Partheil'sche Methode ganz besonders wertvoll zu sein.

Aber abgesehen von den direkt verbotenen Konservesalzen tauchen eine ganze Reihe neuer Präparate auf und es ist zu bedauern, in welcher unverantwortlichen Weise die Fleischer zur Verwendung dieser Salze geradezu gedrängt werden. Uns wurde von einer Fleischerinnung, deren Mitglieder wohl zum Teil schon die Erfahrung hatten machen müssen, daß das Papier sehr geduldig ist und mit diesen Konservierungsmitteln viel Schwindel getrieben wird, das Konservesalz „tho Seeth's Neues Hacksalz", welches nach der mitüberschickten Anpreisung vom Deutschen Fleischer Verband empfohlen wird, übersandt.

Die Probe bestand aus rund 20 % Natriumbenzoat, 75 % Natriumphosphat und 5 % Aluminiumtartrat. Ferner waren Spuren Schwefelsäure nachzuweisen.

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1902, 8, 205.

[2]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1049.

Die Zusammensetzung des Salzes ist nicht einmal konstant, denn A. Reinsch gibt in dem Jahresbericht des Untersuchungamtes Altona als Zusammensetzung an: Natriumbenzoat, Natriumphosphat und geringe Mengen Calciumphosphat.

Nach der Anpreisung ist „the Seeth's Neues Hacksalz" nach den in der Fleischer-Zeitung vom 20. Mai 1905 veröffentlichten Berichten der Untersuchungsstelle für Fleisch-Konservierungsmittel des Deutschen Fleischer-Verbandes von einer Anzahl eingesandter Mittel das einzigste, welches den Anforderungen des Fleischbeschaugesetzes und der Praxis entspricht. Der Preis des Präparates, von welchem 1 kg etwa eine Mark Wert hat, beträgt bei Bezug von einem 5 kg Postpacket 2,50 M. für 1 kg.

Von Interesse ist der Satz in der Anpreisung:

„Wenn man in Betracht zieht, daß das verwendete Hacksalz im Gewicht des Fleisches zum größten Teil wieder bezahlt wird, so ist der wirkliche Kostenpunkt ein außerordentlich geringer."

Die Gebrauchsanweisung lautet:

„Von „the Seeth's Neues Hacksalz" setze man dem Fleische vor dem Feinwiegen per Kilo mindestens 10 Gramm zu. Beim Beefsteakhack ist es zweckmäßig, wenn das Fleisch am Abend mit dem Hacksalz vorgesalzen wird. . . . . Auch wolle man darauf achten lassen, daß das Beefsteakhack lose und höchstens in einer 8 cm hohen Schicht auf den Fleischteller kommt und zwar direkt aus dem Wolf, sodaß es nicht mit den Händen berührt werden braucht. Auf diese Weise wird beim Beefsteakhack die beste Farbe erzielt. Beim Ochsen-, Kalbs- und Schweinehack schadet dagegen das Zusammenballen nicht."

Man sieht jetzt in manchen Städten das Hackfleisch in Scheiben aufgelegt. Man wird also bei diesen Hackfleischen seine Aufmerksamkeit auf Benzoesäure zu lenken haben. Und da in der Gebrauchsanweisung ausdrücklich angegeben ist: „Auf diese Weise wird beim Beefsteakhack die beste Farbe erzielt", so kann man derartig präparierte Hackfleische ohne weiteres auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstanden. Denn unverhohlener kann die Absicht, das Fleisch färben zu wollen, nicht ausgedrückt werden. Unverständlich ist es, wie der Deutsche Fleischer-Verband ein derartiges Chemikaliengemisch so empfehlen kann, wie es in der Anpreisung geschehen ist.

„Herren L. P. tho Seeth's und Co. Hamburg. Hiermit zur gefl. Kenntnisnahme, daß die Untersuchung des von Ihnen hergestellten und der Untersuchungsstelle des D.F.V. vorgelegten Konservierungsmittels „tho Seeth's Neues Hacksalz" ergeben hat, daß dasselbe den Anforderungen des Fleischbeschau-Gesetzes und der Praxis entspricht. Da die bezügl. amtlichen Bekanntmachungen erst in den am Sonnabend den 20. ds. Mts. erscheinenden Fachzeitungen erfolgen, bitten wir Sie, bis dahin sich öffentlicher Anzeigen durch die Zeitungen zu enthalten. Hochachtungsvoll. Der Vorstand des Deutschen Fleischer-Verbandes. Karl Marx, Vorsitzender."

Mit welchem Recht der Fleischer-Verband in diesem Zusammenhang von „amtlichen Bekanntmachungen" redet, ist uns unverständlich.

Es folgt dann noch ein Bericht über angebliche Prüfungsversuche. Leider fehlen gerade die wichtigen Resultate! Dann folgt eine Beschreibung der „Urkundenstreifen," welche der Deutsche Fleischer-Verband denjenigen Fabrikaten erteilt, welche „den Anforderungen des Fleischbeschau-Gesetzes und der Praxis entsprechen."

Von Interesse dürfte noch der folgende Satz sein:

„Den Mitgliedern des Deutschen Fleischer-Gewerbes wird durch die Untersuchungsstelle des Deutschen Fleischer-Verbandes die Gewißheit gegeben, daß sie beim Kauf von Konservierungsmitteln keine Gefahr laufen, auf Grund der Bestimmungen des Reichs-Fleischbeschau-

Gesetzes belangt zu werden und auch Präparate zu erhalten, die sich praktisch bewähren. Alles dieses allerdings nur für den Fall, daß die Verbandsmitglieder nun auch nur solche Konservierungsmittel kaufen, die von der Untersuchungsstelle des Deutschen Fleischer-Verbandes untersucht und empfehlenswert befunden worden sind, also den Urkundenstreifen des Deutschen Fleischer-Verbandes tragen. — Alle anderen Konservierungsmittel sind als verdächtig zu betrachten."

Nun, glücklicherweise gibt es noch ein Nahrungsmittel-Gesetz, welches es ermöglicht, das ahnungslose Publikum vor derartig chemisch präparierten Fleischpräparaten, welche ja schließlich die reine Apotheke darstellen, zu bewahren. Die Herren Fachgenossen möchten wir aber auf diese „begutachteten" Konservesalze ganz besonders aufmerksam machen, damit der Fleischerverband die segensreiche Wirkung des Nahrungsmittelgesetzes kennen lernt. Nur wenn mit vereinten Kräften gegen diese angeblichen Konservierungssalze, welche nichts anderes als latente Farbstoffe sind, und welche nur der unsauberen Behandlung und Aufbewahrung des Fleisches Vorschub leisten, vorgegangen wird, ist es möglich, allmählich wieder geordnete Zustände herbeizuführen und die Fleischer wieder daran zu gewöhnen, dem Publikum als Hackfleisch das zu geben, was es haben will, nämlich gehacktes Fleisch und nicht ein Fleisch-Chemikalien-Gemenge.

3. September 1905.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

J. N. Collie: Eine Methode zur raschen Elementaranalyse von gewissen organischen Verbindungen. (Journ. Chem. Soc. London 1904, 85, 1111—1116.) — Im Jahre 1827 wurde in den „Philosophical Transactions" von Prout ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen beschrieben, welches darin bestand, daß eine bestimmte Menge der Substanz in einem bekannten Volumen Sauerstoff verbrannt wurde. — Da dieses Verfahren trotz der mangelhaften Apparatur jener Zeit in manchen Fällen außerordentlich genaue Ergebnisse geliefert hatte, so wahr anzunehmen, daß bei Anwendung der modernen Laboratoriumseinrichtungen noch bessere oder doch nicht schlechtere Ergebnisse erhalten werden würden und Verf. hat deshalb jenes Verfahren in entsprechender Weise abgeändert. Das Verfahren ist allerdings insofern einer Beschränkung unterworfen, als es sich nur bei Verbindungen anwenden läßt, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und zwar auch nur dann, wenn diese Verbindungen im Vakuum nicht merklich flüchtig sind. Dafür hat das Verfahren aber die Vorteile, daß es außerordentlich genau ist und nur wenig Substanz und kurze Zeit (etwa 1 Stunde) zu seiner Ausführung erfordert. Letztere geschieht in folgender Weise: Eine genau abgewogene Menge der Substanz wird in ein Verbrennungsrohr aus Glas eingeführt und dieses mit Sauerstoff angefüllt, dessen Volumen in der Weise gemessen wird, daß man den Apparat durch eine Quecksilberpumpe evakuiert und den Sauerstoff in ein Meßgefäß überführt. Hierauf läßt man den Sauerstoff in das Verbrennungsrohr zurücktreten und erhitzt dieses schnell bis zur Rotglut. Tritt eine vollständige Verbrennung der Substanz nicht sofort ein, so leitet man die Gase mit Hilfe von Quecksilberreservoiren mehrmals durch das Rohr,

wodurch alles Kohlenoxyd schnell und vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird. Nunmehr werden die gesamten Gase in ein Meßgefäß gesaugt, nach Feststellung des Volumens zwecks Absorption der Kohlensäure durch ein mit starker Ätzkalilösung gefülltes Gefäss geführt und dann wiederum gemessen. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich dann der in der Verbindung enthaltene Kohlenstoff und Wasserstoff ohne weiteres berechnen. *A. Oelker.*

E. Pozzi-Escot: Gewichtsanalytische Bestimmung schwefelhaltiger organischer Substanzen. (Rev. gén. Chim. pure et appl. 1904, **7**, 240; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 170.) — Die zu analysierende Substanz, etwa 1 g, wird in einem Kolben von 500 ccm Inhalt mit dem 10—15-fachen Gewicht reiner trockener Chromsäure und 20—25 ccm möglichst konzentrierter Salzsäure einige Minuten lang heftig geschüttelt, dann 20—30 Minuten ruhig stehen gelassen. Dann wird am Rückflußkühler gekocht. Nach 10 Minuten muß noch nicht reduzierte Chromsäure übrig sein; hiernach ist sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. — Bei Anwendung von reiner Chlorchromsäure löst man die Substanz in Eisessig und erhitzt auf etwa 50° im Wasserbade, nach $^1/_2$ Stunde unter Hinzufügen einiger ccm Salzsäure zum Sieden. Von der vollständigen Oxydation überzeugt man sich durch Zusetzen von Alkohol. Die gewonnene grüne Lösung wird verdünnt und mit Baryumchlorid gefällt. *G. Sonntag.*

H. Schönewald und **K. Bartelt:** Über den Einfluß verschiedener Glassorten auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 793—794.) — Die Verff. teilten bereits (**Z.** 1905, **10**, 165) Versuche mit, aus welchen hervorging, daß bei Wasserdampfdestillationen durch den Dampf Alkali aus weichem Glase herausgelöst wird, in die Vorlage übergeht und die Genauigkeit von Eiweißbestimmungen ungünstig beeinflußt. In Fortsetzung ihrer Versuche fanden sie, daß bei Verwendung von weichen Glassorten (Thüringer Glas), auf Stickstoffbestimmungen in Gersten bezogen, fast ein ganzes Prozent Protein mehr gefunden werden kann, als wirklich vorhanden ist, während mit Jenaer Thermometerglas Resultate erhalten wurden, die im höchsten Falle um 0,26 % von der theoretischen Menge abwichen. Die Versuche ergaben, daß bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl in jedem Falle das Analysenresultat hauptsächlich von der gewählten Glassorte des Ammoniak-Destillations-Apparates abhängig war. Es ist besonders für technische Zwecke ziemlich belanglos, ob mit Luft- oder Kaltwasserkühlung gearbeitet wird. Man darf zur Konstruktion von Destillationsapparaten nur gute harte Glassorten wählen, die durch Ammoniak nicht korrodiert werden und muß gewöhnliche Glassorten unbedingt ausschalten. *J. Brand.*

L. Beulaygue: Verfahren zur Bestimmung der vegetabilischen Eiweißkörper. (Ann. chim. analyt. 1904, **9**, 413—416.) — Verf hat folgendes Verfahren zur Bestimmung der vegetabilischen Eiweißkörper ausgearbeitet, welches bei schneller Ausführbarkeit gute Resultate liefert: 1. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffes. Sie geschieht nach einer der gebräuchlichen Methoden unter Anwendung von 2 g der trockenen gepulverten Substanz. — 2. Bestimmung des Gesamt-Eiweiß-Stickstoffes. 4 g des trockenen Pulvers werden 10 Minuten lang mit 100 ccm Wasser erhitzt, man setzt dann nacheinander 0,5 g Alaun (zur Ausfällung der Phosphate) und 4 ccm Eisessig zu, erwärmt 5 Minuten lang, filtriert nach dem Erkalten und wäscht auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. In dem bei 100—110° getrockneten Rückstande wird der Stickstoff bestimmt. — 3. Bestimmung des in Wasser unlöslichen Eiweiß-Stickstoffes. 4 g des getrockneten Pulvers werden 10 Minuten lang mit 100 ccm Wasser erwärmt und filtriert. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand dient

zur Bestimmung. — 4. Die Menge des im Wasser löslichen Eiweiß-Stickstoffes ergibt sich aus der Differenz der beiden vorigen Bestimmungen. — 5. Bestimmung des gesamten nicht verdaulichen Eiweiß-Stickstoffes. Dieser umfaßt den Stickstoff der Nukleine und der Lecithine. Als Verdauungsflüssigkeit dient eine Lösung von 1 g Pepsin und 1 g Salzsäure (sp. Gew. 1,171) in 100 ccm Wasser. Diese läßt man mit 4 g des getrockneten Pulvers in einem Erlenmeyer-Kolben 12—15 Stunden lang unter gelegentlichem Umschütteln bei 37—40° stehen. Die künstliche Verdauung ist als beendet anzusehen, wenn 1 ccm der über dem Niederschlage stehenden rötlichen Flüssigkeit auf Zusatz von 3 Tropfen Salpetersäure nicht mehr getrübt wird. Jetzt wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser solange ausgewaschen, bis das Filtrat mit $^1/_{100}$ N.-Silbernitratlösung klar bleibt. Dann wird er getrocknet und zur Stickstoffbestimmung benutzt. — 6. Bestimmung des Nuklein-Stickstoffes (des nichtverdaulichen Eiweiß-Stickstoffes der Gruppe der Nucleine und verwandter Körper). 4 g des getrockneten Pulvers werden, wie vorstehend beschrieben, der künstlichen Verdauung unterworfen. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird mit 50 ccm gleicher Volumina Alkohol (95°) und Äther (66°) 24 Stunden lang unter zeitweisem Umschütteln digeriert, dann abfiltriert, mit Alkohol-Äther ausgewaschen, getrocknet und zur Bestimmung verwendet. Durch die Behandlung mit Alkohol-Äther werden die Lecithine und verwandte Stoffe gelöst. — 7. Der nicht verdauliche Eiweiß-Stickstoff der letztgenannten Gruppe, der Lecithin-Stickstoff wird aus der Differenz der beiden vorigen berechnet. — 8. Der Stickstoff der in Wasser löslichen Nicht-Proteine, der Amide und anderer nicht zu den Eiweißkörpern zählenden Stickstoffverbindungen, welchen man kurz mit dem Namen Amid-Stickstoff bezeichnet, ergibt sich aus der Differenz des Gesamtstickstoffes und des Gesamt-Eiweißstickstoffes. — Alle Resultate sind auf 100 g Trockensubstanz zu beziehen. *C. A. Neufeld.*

H. C. Sherman und **M. J. Falk:** Die Bestimmung von Stickstoff in organischen Stoffen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 1469—1474.) — Die Arbeit bringt vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen vorgeschlagenen Modifikationen der Kjedahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode, welche Verff. an einigen Naturprodukten und chemischen Körpern angestellt haben (schwarzer und weißer Pfeffer, Tabak, Cinchoninsulfat, Chinin, Benzamid, Betainhydrochlorid, Acetanilid, Naphtylamin und Diphenylamin). Sie gelangen zu folgenden Ergebnissen: Viele stickstoffhaltige Verbindungen geben mit heißer Schwefelsäure farblose Lösungen, so daß das Verschwinden der Farbe an sich kein Indikator für die Beendigung der Reaktion ist. In solchen Fällen ist die Temperatur der Lösung und die Dauer des Kochens von größter Wichtigkeit. Diese Verhältnisse zeigen sich bei allen Substanzen, die den Stickstoff hauptsächlich als Eiweiß und eiweißartige Stoffe enthalten, sowie bei den Aminen, vielen Alkaloiden und stickstoffhaltigen Extrakten pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Zur vollständigen Überführung des Stickstoffes in Ammoniak ist bei den Proteïnen und Amiden die Anwendung von Quecksilber und Kaliumsulfat notwendig, wie sie Dyer vorschlägt; das Kochen muß mindestens $^1/_2$ Stunde lang nach dem Verschwinden der Farbe oder mindestens 1 Stunde lang nach Zusatz des Kaliumsulfates fortgesetzt werden. Das gleiche gilt von den aromatischen Aminoverbindungen. Bei vielen Alkaloiden und Extrakten, wie Betain und Kreatin, gibt die Verwendung von Kaliumsulfat allein oft weit bessere Resultate als die von Quecksilber. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, daß in ersterem Falle die Siedetemperatur der Flüssigkeit eine höhere ist und gewöhnlich auch die Entfärbung erst nach längerer Kochdauer eintritt. Für die stickstoffhaltigen Extrakte scheint einstündiges Kochen mit Quecksilber und Kaliumsulfat zu genügen, für alle Alkaloide dagegen nicht. Solche widerstandsfähige Alkaloide und ähnlich sich

verhaltende Stoffe, wie Kohle u. s. w. müssen mit Schwefelsäure, Quecksilber und Kaliumsulfat mindestens 2 Stunden lang nach dem Eintritt der Entfärbung, mindestens aber insgesamt 3 Stunden lang gekocht werden. Zusatz von Kupfer hat hier keine Wirkung; während bei Kohle auf vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganat nach dreistündigem Kochen etwas höhere Resultate erhalten werden. Um bei Anwendung von Permanganat einem durch die Heftigkeit der Reaktion eintretenden Verlust an Stickstoff zu begegnen ist es rätlich, einen Parallelversuch ohne diesen Zusatz anzustellen. *C. A. Neufeld.*

A. Berg: Über eine Reaktion der Zuckerarten mit einer Aldehyd-Funktion. (Bull. Soc. Chim. 1904, [3] **31**, 1216—1217.) — Die Aldosen gehen mit Brom in Säure-Alkohole über, welche mit Eisenchlorid intensiv gelbe Färbungen geben. Zum Nachweise der Aldosen verfährt man auf Grund dieser Reaktionen wie folgt: Man erhitzt eine Lösung von 2—3 cg Zucker in frischem, gesättigtem Bromwasser 10 Minuten lang auf 60—70°, verjagt dann den Überschuß an Brom durch Kochen und fügt zu der farblosen Flüssigkeit 10 ccm einer Lösung von 4 Tropfen Eisenchlorid (45° Bé) und 2 Tropfen Salzsäure in 100 cm Wasser. Bei Zuckerarten mit einer freien Aldehydgruppe, wie Arabinose, Xylose, Glykose, Galaktose, tritt eine schöne Gelbfärbung auf. Um bei der Prüfung der Polysaccharide Inversion zu vermeiden, muß das Bromwasser frei von Mineralsäuren und daher frisch bereitet sein. Die Saccharose des Handels gibt infolge einer Verunreinigung mit Glykose immer eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Zuckers aus Alkohol nicht mehr eintritt. Die Reaktion gestattet daher auch die Reinheit der Ketosen festzustellen. *A. Hebebrand.*

W. B. Ellet und **B. Tollens:** Über die Bestimmung der Methyl-Pentosane neben den Pentosanen. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1905, **38**, 492—499; auch Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Ind. 1905, [NF] **42**, 19—31.) — Die Bestimmung dieser Art von Pentosanen ist schon von Votocek auf Grund der Löslichkeit des Methyl-Furfurol-Phloroglucids in Alkohol versucht worden; die Versuche sind aber wieder aufgegeben. Verff. haben diese Arbeit aufgenommen und sind zu einem Verfahren zur Trennung der beiden Arten gelangt. I. Versuche mit Rhamnose. Je 0,050—0,200 g Rhamnose wurden in 12,5 bis 50 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,06) versetzt und 30 ccm und das für Lösung der Rhamnose benutzte Wasser abdestilliert. Nach jedesmaligem Zusatz von 30 ccm Salzsäure wurden solange je 30 ccm abdestilliert, bis kein Methyl-Furfurol mehr überging, d. h. bis das Destillat keine gelbrote Färbung mit Phloroglucin mehr gab. Die vereinigten Destillate wurden in der üblichen Weise mit einem Überschusse von Phloroglucin-Salzsäure versetzt, und das Phloroglucid in der üblichen Weise bestimmt. 0,100 g Rhamnose gaben im Durchschnitt 0,0587 g Phloroglucid; bei steigenden Mengen Rhamnose nimmt das erhaltene Phloroglucid zu; zur Berechnung der Rhamnose (R) aus dem Phloroglucid (Ph) dient die Formel: $R = Ph . 1,65 - Ph^2 . 1,84 + 0,010$. — II. Versuche mit Rhamnose und Arabinose. Von reinem Furfurol-Phloroglucid wurden durch 2—3-malige Behandlung von 0,09—0,20 g Phloroglucid mit 15—20 ccm Alkohol in der Wärme 0,4 bis 1,8 mg gelöst. Bei der Destillation eines Gemenges von Rhamnose und Arabinose mit Salzsäure, Fällen mit Phloroglucin, Wägung des Phloroglucides, Ausziehen mit Alkohol und abermaliges Wägen wurde meist etwas zuviel Rhamnose und Arabinose gefunden, doch kommen die Zahlen der Wirklichkeit ziemlich nahe. — III. Anwendung der Methode auf einige Naturprodukte. Die Untersuchung einer Reihe von Substanzen, die bei der Hydrolyse Methyl-Pentosen liefern, lieferten nach der vorstehenden Methode folgende prozentualen Ergebnisse

	Pentosan	Methylpentose (Rhamnose)	Methyl-pentosan
Fucus	6,33	4,33	3,46
Laminaria	9,33	2,05	1,64
Nori	2,59	1,53	1,22
Traganth, gelb	42,45	7,28	5,82
Krappwurzel I	11,18	3,45	2,76
" II	9,32	2,10	1,68
Pomeranzen	5,52	8,22	6,58
Orangenschalen (innere Schicht) . . .	18,27	2,94	2,35
Pfeffer, schwarz	5,65	3,92	3,14
Derselbe, vorher mit Alkohol extrahiert	6,12	3,40	2,72
Pfeffer, weiß, extrahiert	1,83	4,97	3,98

Ferner lieferte nach vorläufigen Versuchen Tetrose beim Erhitzen mit Salzsäure Milchsäure, sodaß bei Bestätigung diese Reaktion das Auffinden von Tetrosen erleichtern würde. *J. Hasenbäumer.*

G. Bailhache: Über die volumetrische Bestimmung der Salpetersäure durch Ferrosulfat. (Bull. Soc. Chim. 1904, [3] **31**, 843.) — Zur schnellen Bestimmung der Salpetersäure, besonders in Düngemitteln, hat der Verf. das Verfahren von Pelouze-Fresenius abgeändert und verfährt wie folgt: Man gibt in einen 250 ccm-Kolben 50 ccm einer Lösung von 110 g Ferrosulfat und 75 ccm Schwefelsäure zu 1 l und 30 ccm Schwefelsäure und verschließt den Kolben mit einem Stopfen, welcher einen Hahntrichter sowie eine Kühlschlange aus Glas trägt, die in einem kleinen Quecksilberventil endigt. Durch den Hahntrichter läßt man, während die Flüssigkeit kocht, 20 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat zulaufen, darauf 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, deren letzten Reste man nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit einigen ccm der Lösung von Natriumbikarbonat ausspült. Nach beendeter Reaktion füllt man den Kolben mit ausgekochtem Wasser, läßt erkalten und stellt auf die Marke ein. Man titriert darauf in der ganzen Flüssigkeit oder in einem abgemessenen Teile das unverändert gebliebene Ferrosulfat mit Kaliumbichromat unter Verwendung von Ferrocyankalium zurück. — Der Verf. wendet sich des weiteren gegen die Einwände, welche Débourdeaux gegen seine Methode erhoben hat und kritisiert dessen Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure (**Z.** 1905, **9**, 26). *A. Hebebrand.*

Oswald Schreiner und **Bailey E. Brown:** Die kolorimetrische Bestimmung von Phosphaten. Zweite Methode. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 1463—1468.) — In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden zur kolorimetrischen Bestimmung der Phosphate in Wässern angegeben, die alle auf der Entwickelung der gelben Farbe der Phosphormolybdate in sauerer Lösung beruhen. Hierbei ist die Entfernung der Kieselsäure von größter Wichtigkeit, da sie mit Molybdänsäure eine ähnliche und noch intensivere Färbung geben. Auch organische Substanzen wirken störend. Verff. zeigten vor kurzem (Journ. Amer. Chem. Soc 1904, **26**, 961), daß Magnesium in sehr kleinen Mengen in der Weise kolorimetrisch bestimmt werden könne, daß es als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, mit Ammoniakwasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst und dann nach der Phosphormolybdatmethode behandelt wird. Verff. wenden nun dieses Verfahren in umgekehrter Weise auf die Bestimmung von Phosphaten an. Hierzu sind folgende Reagenzien erforderlich: 1. Ammoniummolybdatlösung — 50 g des reinen Salzes in 1 l. 2. Salpetersäure, spez. Gew. 1,07. 3. Normalphosphatlösung — 0,5045 g reines, frisch umkrystallisiertes Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 100 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,07) zu 1 Liter aufgefüllt. Der Salpeter-

säurezusatz erfolgt zur Vermeidung von Verunreinigung durch Kieselsäure aus dem Glase. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0001 g P_2O_5. 4. Normale kolorimetrische Lösung. — 10 ccm der Normal-Phosphatlösung werden auf etwa 80 ccm verdünnt, hierzu werden 9 ccm Salpetersäure (No. 2) und 8 ccm der Ammoniummolybdatlösung (No. 1) zugefügt, und das Ganze zu 100 ccm aufgefüllt. Nach 20 Minuten langem Stehen ist die Lösung gebrauchsbereit; 1 ccm entspricht 0,00001 g P_2O_5. 5. Ammoniak-Reagens. 6. Ammoniak-Waschwasser — 1 Teil Ammoniak + 9 Teile dest. Wasser. 7. Gesättigte Ammoniumoxalat-Lösung. 8. Magnesiumreagens. — 13 g Magnesiumchlorid, $MgCl_2 . 6H_2O$ und 20 g Chlorammonium, NH_4Cl, werden in etwa 900 ccm Wasser gelöst, 50 ccm Ammoniak (Sp. Gew. 0,9) zugesetzt und auf 1 l verdünnt. 1 ccm dieser Lösung fällt 3,5 mg P_2O_5. 9. Filtrierpapier, welches frei von Kieselsäure ist. Besonders geeignet ist Schleicher und Schüll's No. 589 oder 590. — Die Ausführung geschieht folgendermaßen: Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung, gewöhnlich 50 ccm, wird mit 1 Tropfen Ammoniak (5) und 2—3 Tropfen Ammoniumoxalat-Lösung (7) in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft. Zum erkalteten Rückstande setzt man 1 ccm des Magnesiumreagens (8), verrührt gut mit einem Glasstabe und läßt 2 Stunden lang stehen. Zum Auswaschen des ausgefällten Magnesium-Ammoniumphosphates gibt man 5 ccm des Ammoniak-Waschwassers (6) vom Rande der Schale aus zu und filtriert dann; dies wird 5 mal wiederholt; Filter und Trichter werden nachgewaschen, zuletzt mit reinem Wasser, bis das Filtrat etwa 50 ccm beträgt. Man verrührt jetzt den Inhalt der Schale mit 5 ccm Salpetersäure (2) und bringt ihn auf das Filter, dem man vorher ein neues Gefäß untergesetzt hat. Die Schale und das Filter werden mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat etwa 45 ccm beträgt. Nach dem Abkühlen werden zu letzterem 4 ccm der Ammoniummolybdatlösung (1) zugesetzt. Nach 20 Minuten wird dann mit der kolorimetrischen Normallösung in bekannter Weise verglichen. Wie aus den mitgeteilten Belaganalysen hervorgeht, werden sowohl in reinen Phosphatlösungen von wechselndem Gehalte, wie auch in Phosphatlösungen verschiedener Konzentration, die Silikate, Sulfate, Chloride und Nitrate von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium enthalten, mit diesem Verfahren gute Ergebnisse erzielt. Die Methode hat folgende Vorzüge: 1. Sie beruht auf denselben Vorgängen wie das gewichtsanalytische Verfahren; 2. alle anderen Salze, einschließlich der Silikate, werden vollständig entfernt, und infolgedessen wird die Färbung in einer von störenden Beimengungen freien Lösung entwickelt. 3. Ebenso werden alle in der Flüssigkeit ursprünglich vorhandenen färbenden Substanzen völlig beseitigt oder zerstört. — Das Verfahren ist auch schnell ausführbar; in 7 Stunden können 20—25 Bestimmungen ausgeführt werden. *C. A. Neufeld.*

H. Cantoni und **G. Goguélia:** Untersuchungen über die Zersetzung der Karbonate der alkalischen Erden durch die Chloride der Alkalien. (Ann. chim. analyt. 1904, **9**, 405—413.) — Da die Trennung der Erdalkalien bei Gegenwart gewisser Alkalisalze Schwierigkeiten bietet, haben Verff. über den Einfluß der Konzentration, Temperatur und Zeit von Ammonium-, Kalium- und Natriumchlorid auf die Karbonate von Baryum, Calcium und Strontium Beobachtungen angestellt. Die Ergebnisse der zahlreichen und verschiedenartigen Versuche, welche sich in manchen Fällen auf eine Dauer von 98 Tagen erstreckten, sind in Tabellen zusammengestellt, auf welche Interessenten verwiesen werden. Im ganzen geht aus ihnen hervor, daß Chlorammonium einen weit stärkeren Einfluß auf die Erdalkalikarbonate hat, als Chlorkalium und Chlornatrium. Im Gegensatze zu der Mitteilung von H. Schreib (Zeitschr. angew. Chem. 1889, 211) wird Calciumkarbonat durch Chlorammonium in wässeriger Lösung bereits in der Kälte zersetzt, wenn man die Einwirkung genügend lange (bis zu 98 Tagen) fortsetzt. Eine große Schwierigkeit

bietet die vollständige Trennung der Alkalien von den Erdalkalien bei der Analyse von Silikaten. Wenn es sich um die Bestimmung von Erdalkalien in einer Lösung handelt, die Alkalichloride enthält, so wird man zweckmäßig einem maßanalytischen Verfahren den Vorzug geben. *C. A. Neufeld.*

Andrea Sanna: Über einen neuen Extraktor. (Gaz. Chim. Ital. 1904, **34** II, 224—228.) — Zur Extraktion flüssiger Gemische und auch fester Substanzen (z. B. zur Fettbestimmung im Käse, Butter etc.) empfiehlt Verf. einen Apparat, der aus einem schräggestellten Kochkolben besteht, durch dessen doppelt durchbohrten Korken a) das schräg gebogene Innenrohr eines Rückflußkühlers und b) ein kürzeres Glasrohr mit Hahn und Gummischlauch gehen. Das äußere Ende des Kühlers führt durch einen doppelt durchbohrten Korken, dessen andere Öffnung ein Glasrohr mit Hahn trägt, in einen Erlenmeyer-Kolben. Dieser Hahn bleibt geöffnet, wenn man sodann die Substanz mit dem Lösungmittel, das bis zur Hälfte den Kochkolben anfüllt, zum Sieden erhitzt. Nach beendetem Kochen dreht man den Kühler mit dem Erlenmeyer-Kolben um 180°, öffnet den bisher geschlossen gewesenen Hahn beim Kochkolben und zwingt durch Saugen am Gummischlauch die Flüssigkeit in den Kühler zu steigen bezw. im Erlenmeyer-Kolben sich anzusammeln. Man neigt dann den Apparat, indem man den Kochkolben tiefer setzt als den Erlenmeyer-Kolben, schließt den an diesem befindlichen Hahn und destilliert, sodaß im Erlenmeyer-Kolben nur die extrahierte Substanz verbleibt. Man wiederholt dann die ganze Operation, bis die Extraktion beendet ist. — Bei Fettbestimmungen im Käse etc. bringt man die zu analysierende Substanz in eine mit Baumwollengarn zugeschnürte Filterpapierhülse. *W. Roth.*

P. Berti: Bromkalium als Indikator bei der Bestimmung reduzierender Zucker mit Fehling'scher Lösung. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1904, [NF] **41**, 1215—1247.) — Vergl. Z. 1905, **10**, 169.

V. Stanek und J. Milbauer: Bestimmung der Kohlensäure neben Sulfiten, Sulfiden und organischen Substanzen. (Listy cukrovarnické 1903, **22**, 105; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 5.)

E. W. Morley: Alkoholtafeln, Angaben nach ganzen Gewichtsprozenten für die Grade 15 bis 22 des hundertteiligen Wasserstoffthermometers. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 1185—1193.)

G. S. Fraps: Bestimmung von Sulfaten in Pflanzen. (Rep. North Carolina Experim. Stat. 1902/03, 45—47; Chem. Centrbl. 1904, II, 1433.)

C. E. Julius Lohmann: Extraktionsapparat für große Mengen Pflanzenpulver.) (Pharm. Weekblad 1904, **41**, 1007—1008; Chem. Centrbl. 1904, II, 1529.)

A. Hesse: Eine neue Bürette zum genaueren Einstellen von Normallösungen. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1172.)

Th. Knösel: Spritzflasche. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1725.)

Weinstein: Neue amtliche Vorschriften über die Eichung von Aräometern und von Meßgeräten zur chemischen Maßanalyse. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1745—1754.)

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

P. W. Butjagin: Die chemischen Veränderungen des Fleisches beim Schimmeln (Penicellium glaucum und Aspergillus niger.) (Arch. Hygiene 1905, **52**, 1—21.) — Als Material diente mit der Fleischmaschine fein gehacktes Rindfleisch, das an zwei aufeinander folgenden Tagen in strömendem Wasserdampf sterilisiert wurde, nachdem alle anderen schonenderen Sterilisierungsverfahren (sorgfältiges Ausschneiden des Fleisches aus eben getöteten Kadavern, Pasteurisieren bei 60°, Über-

schichten mit Äther) erfolglos geblieben waren. Die Versuchstemperatur betrug 15—17°. Die beim Schimmeln entstehende Kohlensäure und das Ammoniak wurden in Vorlagen aufgefangen. Von Zeit zu Zeit wurde eine chemische Untersuchung des verschimmelten Fleisches ausgeführt. Beide Pilze bewirken durch ihr Wachstum einen, wenn auch nicht sehr beträchtlichen Verlust der Trockenmasse des Fleisches. Der Gehalt an Gesamtstickstoff verringert sich nicht erheblich, dagegen nehmen die in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen (Aminosäuren und ihre Amide) prozentisch und auch absolut erheblich zu. Der Ätherextrakt nimmt, besonders in der ersten Zeit, stark ab. Die Menge der Extraktivstoffe wächst mit dem Schimmeln. Sowohl die Alkalität als auch die flüchtigen Säuren vermehren sich beim Schimmeln. Die Entwickelnng der Kohlensäure ist bei öfterer Lüftung besonders stark im ersten Monat; später geht sie wieder erheblich zurück. Ammoniak entsteht etwas später als die Kohlensäure und nur in ziemlich geringen Mengen. Die Kohlensäure wird nicht nur aus dem Fett des Fleisches, sondern auch aus anderen Bestandteilen erzeugt. Beide Schimmel scheinen Enzyme auszuscheiden, die Fette und Proteine spalten und auch nach dem Absterben der Pilze noch fortwirken. Die Lebensfähigkeit von Penicillium erlosch im allgemeinen nach etwa 115, die von Aspergillus nach 150 Tagen. Die Zersetzungen wurden von Penicillium energischer und schneller als von Aspergillus durchgeführt. *A. Spieckermann.*

Armin Röhrig, W. Ludwig und **H. Haupt:** Wurstuntersuchung. (Bericht der chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1904, 20—22.) — Die Untersuchung von 20 Proben sogen. Mortadellawurst hatte folgendes Ergebnis:

Wasser	Stärke nach Mayrhofer		Wasser	Stärke nach Mayrhofer	
	in der Wurst	in der Trockensubstanz		in der Wurst	in der Trockensubstanz
%	%	%	%	%	%
46,00	0	0	65,22	0,95	2,73
48,94	2,30	4,51	66,62	0,17 (Gewürzstärke)	0,51
57,94	1,02	2,42			
58,18	0	0	67,48	0	0
59,25	3,02	7,58	68,26	0	0
59,40	3,59	8,96	68,74	Spuren	—
60,82	0,86	2,19	69,02	3,20	10,33
60,85	0,46	1,17	71,30	0,38	1,32
61,34	0,40	1,03	72,04	0	0
63,61	0,11 (Gewürzstärke)	0,29	72,61	0	0
			73,02	0	0

Es ist auffällig, daß die Proben mit dem höchsten Wassergehalt keine Stärke enthielten und an Saftigkeit und Vollmundigkeit die mehlhaltigen übertrafen, ein Beweis dafür, daß bei gutem Fleisch zur Bindung des nötigen Wassers und zur Erhaltung der inneren Festigkeit ein Zusatz stärkehaltiger Stoffe nicht unbedingt notwendig ist. Es ist auch erwiesen, daß bei sachgemäßer Zubereitung von mehlfreier Anrührwurst durch Brühen und Kochen der natürliche Wassergehalt nicht entzogen und die Wurst nicht zäh und strohig wird. *C. Mai.*

Kornauth und **O. v. Czadek:** Über zwei neue Eiweißpräparate, Euprotan α und β. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904, 7, 879—903.) — Die beiden von A. Jolles erfundenen Nährpräparate gehören zu den sogen. unlöslichen und werden aus Blut hergestellt. Die allgemeinen Eigenschaften, welche ein Eiweißpräparat haben soll, das seinen Zweck, eine sonst zu eiweißarme Kost auf das richtige

Eiweißverhältnis zu bringen, erfüllt, präzisieren Verff. dahin, daß das Präparat leicht und gut ausnutzbar, billig, geschmack- und geruchlos sein und sich lange Zeit unverändert erhalten muß. Die meisten der bisher auf den Markt gebrachten Nährpräparate leiden an dem Übelstande, daß sie sich im Verhältnis teurer stellen als Fleisch und daß ihnen außerdem die die Darmtätigkeit anregende diätetische Eigenschaft der Fleischsalze abgeht. Die beiden neuen Präparate, von welchen 1 kg 1,80 Mk. bezw. 8,50 Mk. kostet, stellen ein ziemlich keimarmes, feines gelbliches geruchloses Pulver dar, welches in Wasser etwas aufquillt, ohne sich zu lösen. Zur Herstellung von Euprotan α wird Blutkörperchenbrei mit einer etwa 0,01 %-igen Schwefelsäurelösung bei 30—40° behandelt, die Masse mit etwas Ammoniak und unter allmählichem Erhitzen bis zum Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Aus der Lösung werden die entfärbten Eiweißstoffe durch Neutralisieren mit verdünnter Säure ausgefüllt und dann in bekannter Weise gereinigt. Das Euprotan β wird in der Weise hergestellt, daß die aus dem Blute durch Aussalzen (mit oder ohne Erhitzen) ausgeschiedenen unreinen Eiweißstoffe mit einer 2 %-igen Ammoniaklösung behandelt werden. Die weitere Gewinnung unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt wie bei dem Euprotan α. Die Zusammensetzung der Präparate war folgende:

	Wasser	Gesamt-Stickstoff	Ätherextrakt	Asche	Eisen	Phosphorsäure
Euprotan α	3,71	14,54; 15,01	0,70	1,82	0,493	0,540; 0,441
„ β	3,49	14,52; 14,70	0,27	1,72	0,352	0,400; 0,403

Vom Gesamt-Stickstoff sind Protein-Stickstoff 99,0 bezw. 98,5 %. Durch Pepsin und Salzsäure wurden verdaut 98,5 bezw. 99,3 % und zwar war bereits nach 1 Stunde fast die Gesamtmenge des Eiweißes gelöst. Verff. stellten ferner Ausnutzungsversuche am Menschen an, wobei die Euprotan-Präparate in Suppe oder Wein zweimal täglich gegeben wurden. Die gereichten Mengen — bis zu 80 g in einer Portion — wurden anstandslos vertragen und trotz des schwach saueren Geschmackes des β-Präparates ohne Widerwillen aufgenommen. Der im einzelnen genau geschilderte Verlauf der Versuche hat ergeben, daß die Verdauung von Fleisch und Stärke eine vollständige war, während einzelne Partien des Euprotan, deren Menge mit der Menge des verzehrten Präparates wuchs, unverdaut wieder ausgeschieden wurden. Verff. weisen aber darauf hin, daß, wie frühere Versuche verschiedener Autoren zeigen, die Individualität der Versuchsperson dabei eine große Rolle spielt. Die Ausnutzung des Fettes, der Rohfaser und der Kohlehydrate hat eine wesentliche Änderung nicht erfahren, während die Ausnutzung der Mineralstoffe etwas herabgesetzt wurde. Beide Euprotanpräparate lassen sich auch mit Mehl gut verbacken und sind so auch zur Massenernährung verwendbar. *A. Scholl.*

Th. Bokorny: Peptonisierung von Pflanzeneiweiß mittels Hefe. (Pharm. Centralh. 1904, **45**, 351—354.) — Auf den Gedanken, aus Pflanzenmehlen Albumosen mittels Hefe herzustellen, kam Verf. durch die Beobachtung, daß die Hefe bei der Selbstverdauung aus ihrem eigenen Eiweiß etwas Albumose bildet. Also mußten auch fremde, von außen dargebotene Eiweißstoffe, wie sie in den Samen vorhanden sind, diese Umwandlung erleiden. Günstige Bedingungen für die Peptonisierung mit Hefe sind eine Temperatur von etwa 35° und ein Zusatz von Phosphorsäure oder einer ähnlichen Säure im Verhältnis von 0,2 bis 0,5, sogar 1 %. Unter diesen Umständen zeigt sich an den mit der trockenen oder frischen Hefe vermischten Eiweiß-Materialien bald eine deutliche Verdauung; Verdauungsgeruch tritt auf, Propeptone gehen in Lösung u. s. w. Bezüglich der Gewinnung von Albumose aus der Digestionsmasse sei noch erwähnt, daß nach Beendigung des Versuches die Masse mit Kohlensaurem Kalk (Kreidepulver) versetzt und dann filtriert wurde. Aus dem Filtrat wurde die Albumose durch Fällung mit Alkohol erhalten. Die Versuche wurden an dem Eiweiß der Sojabohnen und an dem des Rapssamens ausgeführt. Die Ausbeute

an Albumose beträgt beim Rapsmehl, das gegen 20 % Eiweiß enthält, 4,55 Albumose auf 20 Eiweiß, d. i. 22,75 %, bei Sojamehl dagegen, das über 30 % Eiweiß enthält, nur 1 Albumose auf 30 Eiweiß, d. i. 3,3 %. Es ist eigentümlich, daß so große Mengen von Eiweiß unangegriffen bleiben und auch durch wiederholte Hefeverdauung nicht peptonisiert werden. Entweder ist daher in den betr. Materialen bis zu einem gewissen Prozentsatz ein Eiweißstoff vorhanden, der allein von Hefe verdaut wird, während alle anderen Albuminate unangegriffen bleiben; oder es wird der Gesamteiweißstoff in zwei Teile, einen nicht verdaulichen und einen verdaulichen zerlegt. Bemerkenswert sind auch die Verdauungsprodukte, die in Alkohol löslich sind. Wenn man 50 g rohes Erbsenmehl mit 1 Liter Kaliwasser (von 0,1 % Kaligehalt) digeriert und nach 36 Stunden das nun gelöste Eiweiß durch Zusatz von etwas Essigsäure zum Filtrat im Kochen zur Ausscheidung bringt, so erhält man durch Hefeverdauung (2 g trockene Hefe, 1 % Schwefelsäure, bei 35° 24 Stunden lang) aus den 10 g Eiweiß etwa 0,9 g in Alkohol lösliche Substanz und 0,65 g in Alkohol unlösliche (Albumose). Erstere Substanzen bleiben beim Eindampfen als schmierige rotbräunliche Masse zurück, haben einen intensiven, zum Teil an Fleischextrakt erinnernden, zum Teil sehr scharfen und säuerlichen Geruch und Geschmack. Die Entstehung scharf säuerlich schmeckender und riechender Stoffe durch Hefeproteolyse, dürfte einige Beachtung in den auf Hefetätigkeit beruhenden Gewerben verdienen. In erheblicher Menge erzeugt, werden diese Produkte der Hefeproteolyse dem Nahrungsmittel einen unangenehm säuerlichen und scharfen Geschmack verleihen. Als Produkte der Hefeproteolyse wurde bis jetzt — außer Albumosen — gefunden (Schützenberger, Béchamp, E. Fischer, Kutscher): Karnin, Sarkin, Xanthin, Guanin, Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, Ammoniak, Histidin, Arginin, Lysin. *Max Müller.*

S. Sawamura: Über die Mikroben des Nukamiso. (Bull. Coll. Agric. Tokyo 1904, **6**, 83—88; Chem. Centrbl. 1904, II, 253—254.) — Nukamiso ist das freiwillige Gärungsprodukt einer Mischung von Reiskleie, Kochsalz und Wasser, und dient zum Erweichen und Schmackhaftmachen mancher Früchte und Wurzeln. Es enthält Zucker und freie Säuren. Unter den zahlreichen Pilzen des Nukamiso scheinen einige Verwandte des Bacillus mesentericus eine Rolle zu spielen, von denen sowohl der Zucker als auch das Aroma erzeugt wird. *A. Spieckermann.*

Zur Beurteilung von Krabben und ähnlichen Konserven. (Pharm. Centralh. 1904, **45**, 1004.)

G. Korndörfer: Über das Kreatinin. (Arch. Pharm. 1904, **242**, 641—648.)

Schmutzer: Zur Geschichte der Fleischbeschau und des Nahrungsmittelverkehrs im 15. und 16. Jahrhundert. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1905, **15**, 103 bis 107.)

Patente.

Dr. Swigel Posternak in Paris: Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung. D.R.P. 159749 vom 5. August 1903. — Zusatz zum Patent 147968 vom 21. Februar 1902 (Patentbl. 1905, **26**, 762). — Das Verfahren besteht darin, daß man die Extraktion statt mit Mineralsäuren, wie in dem Patent 147968 angegeben, mit solchen organischen Säuren ausführt, welche bereits als Normallösung auf Kongopapier mineralsauer reagieren, wie z. B. Citronensäure, Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure, sowie Sulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe.

Dr. Swigel Posternak in Paris: Verfahren zur Darstellung der in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen organischen Phosphorverbindung in Form der freien Säure. D.R.P. 160470 vom 5. August 1903 (Patentbl. 1905, **26**. 886.) — Das Verfahren besteht darin, daß man ein beliebiges Gemisch der Salze dieser Verbindung nach Zusatz der zur Umsetzung in die freie Säure erforderlichen Menge einer starken Mineralsäure, deren Salze in Äther-Alkohol unlöslich sind, mit einer Mischung von Alkohol und Äther behandelt, den nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand behufs Ver-

seifung von entstehenden Estern mit kaustischem Alkali kocht, durch Fällen mittels eines Metallsalzes und nachfolgende Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine wässerige Lösung der reinen, freien, phosphororganischen Säure darstellt und hierauf im Vakuum eindampft.

Johannes Claudius von Oterendorp in Norderney und Jann Lottmann in Norddeich: Verfahren zur Vorbereitung von Seemuscheln zwecks Herstellung eines Extraktes. D.R.P. 159082 vom 15. November 1903 (Patentbl. 1905, 26, 627). — Seemuscheln, welche in Seewasser gut abgespült sind, werden in ein Süßwasserbad gelegt, zu welchem eine 1/4%-ige Lösung von Natriumbikarbonat zugesetzt wird. Zweckmäßig geschieht dies in Holzbehältern mit einem gelochten Doppelboden. Nach Ablauf von etwa 12 Stunden wird das Süßwasser erneuert und eine verstärkte, mit etwas verdünnter Citronensäure vermischte Lösung von Natriumbikarbonat (1/2%) zugegeben. In diesem Bade bleiben die Muscheln 24 Stunden liegen, wobei sie von sämtlichen Sand- und Schleimteilen befreit und für die weitere Verarbeitung auf Extrakt geeignet sind. Der Sand und Schleim gehen durch die Löcher des Doppelbodens hindurch und lagern sich darunter ab. — Die so gereinigten Muscheln werden dann in bekannter Weise auf Extrakt weiter verarbeitet. *A. Oelker.*

Butter, Speisefette und Öle.

S. Fokin: Über Pflanzen, welche in ihren Samen ein Ferment enthalten, das Fette in Glycerin und Fettsäuren spaltet. (Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1904, **36**, 831—835 u. 1197—1204.) — Verf. hat die Samen folgender Pflanzen auf die Anwesenheit eines fettspaltenden Fermentes hin untersucht: Centaurea cyanus, Sonnenblume, Cirsium lanceolatum, Cirsium eriophorum, Cirsium arvense, Lappa tomentosa, Sonchus asper, Sonchus arvensis, Galeopsis ladanum, Galeopsis speciosa, Betonica officinalis, Leonurus cardiaca, Brunella vulgaris, Symphytum officinale, Echinospermum lappulla, Cinoglossum officinale, Aquilegia vulgaris, Delphinium elatum, Aconitum lycoctonum, Sinapis alba, Berteroa incana, Camelina sativa, Thlaspi arvense, Mohn, Chelidonium majus, Melampyrum nemorosum, Scrophularia nodosa, Linaria vulgaris, Saponaria officinalis, Vaccaria vulgaris, Silene inflata, Silene nutans, Agrostemma githago, Aegopodium podugraria, Anetum graveolens, Antriscus silvestris, Heracleum sibiricum, Paris grandifloria, Convallaria majalis, Majanthemum bifolium, Sambucus ebulus, Sambucus racemosa, Lonicera xylosteum, Geum rivale, Agrimonia pilosa, Rubus saxatilis, Rubus caesius, Rosa cinnamomea, Flachs gewöhnlicher, Euphorbia virgata, Hyosciamus niger, Plantago major, Rhamnus cathartica, Bryonia alba, Convolvulus arvensis, Campanula trachelium, Evonymus verrucosus, Caragana arborescens, Lavatera thuringiaca, Reseda, Fumaria officinalis, Hypericum perforatum, Xantium strumarium, Kirsche, süße Mandel, Tilia parvifolia, Corylus avellana. — Auf Grund seiner Beobachtungen kommt Verf. zu dem Schlusse, daß eine Spaltung von Fett in den Grenzen von 10—16% und in einem Falle (Cynoglossum officinale) bis 30% noch nicht auf die Anwesenheit eines Enzyms in den Samen hinweist. Mehr als die Hälfte der untersuchten Samen spalteten Fett in den angegebenen Grenzen (10—16%), was nach Verf. dem Umstande zuzuschreiben ist, daß dieselben frisch waren, da z. B. die ein Jahr alten Mohnsamen gar keine Wirkung zeigten, frische Mohnsamen dagegen bis 16% freie Fettsäuren lieferten. Als Hauptmerkmal der Anwesenheit von Ferment in Samen ist nach Verf. das Bestehen eines quantitativen Zusammenhanges zwischen der erzielten Menge von Fettsäuren und dem Prozentsatze der zur Reaktion genommenen Samen (also auch der Fermentmenge). Für Ricinussamen hat Verf. diesen Zusammenhang klargelegt und wird darüber besonders berichten. Von diesem Standpunkte aus angesehen, sind nach Verf. von den untersuchten Pflanzensamen nur zwei als fettspaltend anzusehen, nämlich Chelidonium majus und Linaria vulgaris, wahrscheinlich wohl auch alle Formen und Abarten der letzteren, wie z. B. Linaria minor, Linaria genistaefolia. Durch Erhöhung der zur Reaktion genommenen Menge der Samen der Linaria vulgaris von 20—80% (Gewicht des Fettes gleich 100 gesetzt) konnte die Ausbeute an Fettsäuren von 64—90% gehoben werden. Die Verminderung der zur Reaktion ge-

nommenen Samenmenge des Chelidonium majus ruft auch eine Verminderung der Ausbeute an Fettsäuren hervor, während 24 und 100% Samen von Cynoglossum officinale gleichviel (30%) Fettsäuren liefern. Die Samen der Linaria vulgaris enthalten etwa 5—6-mal geringere Enzymmengen als Ricinussamen, die fettspaltende Wirkung der Samen von Chelidonium majus kommt nach den Untersuchungen des Verf.'s an Sonnenblumenöl fast derjenigen der Ricinussamen gleich; die Reaktion verlief in 2—3 Tagen. Die Versuche des Verf.'s Sonnenblumenöl durch die Samen der Linaria vulgaris zu spalten, zeigten, daß ein allmähliches Hinzufügen von Säure die Spaltung befördert, die Anwesenheit von Bitterstoffen in den Samen dagegen die Spaltung zurückhält. Zu den Versuchen nahm Verf. 3—15,0 g Sonnenblumensamenöl, 20—80% (nach Gewicht) Samen, einige ccm 1/20 N.-Essigsäure und destilliertes Wasser. Verf. hat auch das Öl und dessen Säuren von 6 verschiedenen Samenarten untersucht, die ihm in größerer Zahl zur Verfügung standen. Die Ergebnisse waren folgende:

No.	Samen von	Öl-Gehalt der Samen %	Eigenschaften des Öles					Eigenschaften der Fettsäuren			
			Farbe	Geschmack	Spezif. Gewicht bei 20°	Jodzahl	Verseifungszahl	Erstarrungspunkt	Spezif. Gewicht bei 20°	Jodzahl	Säure-Koeffizient
1	Xantium strumarium a) ungeschält	14,2	—	bitter	—	142,0	—	9—10°	—	—	193,8
	b)[1] „	—	—	bitter	0,912	132,2	185,4	—	—	—	—
	c) geschält	28,0	hell	angenehm	—	—	—	—	—	147,9	—
2	Tilia parvifolia[2] (geschält)	26,6	hellgelb	nicht bitter	0,926	128,9	184,8	9—18° (Schmelzpunkt 17—26°)	—	130,3	197,0
3	Delphinium elatum[3]	36,6	—	bitter	0,921	—	—	—	0,8915	108,2	191,8
4	Evonymus verrucosus[4]	43,6	—	—	0,959	—	—	22—23°	0,912	110,6	198,5
5	Galeopsis ladanum	40,4	—	angenehm	0,922	—	—	—	—	147,0	—
6	Leonurus cardiaca	23,0	—	bitter	0,923	—	—	—	—	133,7	—

[1]) Das Öl enthielt etwas schleimige Substanzen, da die Samen schlecht getrocknet waren. [2]) Hehner'sche Zahl = 95,1. [3]) Refraktometerzahl des Öles = 70—72°; der Säuren desselben = 56,6°. [4]) Enthält flüchtige Säuren; Reichert-Meißl'sche Zahl liegt über 8.

Von den 6 untersuchten Ölen enthielt nur das von Galeopsis ladanum Linolensäure.

A. Rammul.

Kaminsky: Die Verseifungszahl von Köttstorfer. (Farmazeft 1904, **12**, 219—221 u. 254—256.) — Verf. bestimmte nebeneinander die Verseifungszahl nach Köttstorfer und Henriques und erhielt im Durchschnitt von 12 Analysen einer und derselben Sorte von Butter nach der ersteren Methode 223 mg, nach der letzteren 222,5 mg; er kommt zu dem Schluß, daß die Methode von Henriques bloß den Übelstand aufweist, daß sie das Ergebnis erst nach 12 Stunden liefert, ihrer Einfachheit und auch Genauigkeit halber aber doch empfohlen werden kann.

A. Rammul.

Netschajew und Perssidsky: Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl nach einigen Abänderungen der Methode von Reichert. (Farmazeft 1904, **12**, 4—6 u. 45—47.) — Aufgabe der Verff. war, festzustellen, welche von den 3 Abänderungen der Methode von Reichert, die von a) Sendtner und Wollny, b) Leffmann und Beam und c) Schwanert, ihrer Einfachheit und auch Genauigkeit halber empfohlen werden kann. Bei Anwendung der Abänderung von Schwanert wurden zu niedrige Zahlen erhalten, was durch die Verflüchtigung der flüchtigen Fettsäuren in Form von zusammengesetzten Estern des Äthylalkohols

zu erklären ist. Daher änderten die Verff. dieses Verfahren dahin ab, daß sie 5 g Butter mit 50 ccm 1/2 N.- statt mit 1/10 N.-Kalilauge verseiften, wobei im Durchschnitt die Zahl 29,52 erhalten wurde, während im Durchschnitt für 12 Analysen derselben Butter die Abänderung von Sendtner und Wollny die Zahl 29,47 und die Abänderung von Leffmann und Beam 28,05 lieferten. Also liefern alle drei Arbeitsweisen bei Anwendung der abgeänderten Methode von Schwanert fast gleich genaue Ergebnisse und daher ist die letztere Methode am meisten zu empfehlen, weil sie viel weniger Zeit beansprucht und die Verseifung ohne einen Liebig'schen Kühler über der Bunsenflamme ausgeführt werden kann. *A. Rammul.*

M. Marcas: Der Gehalt normaler Butter an Nichtfett. Die betrügerische Einverleibung von Wasser. (Rév. Génér. du Lait 1904, **3**, 457—462.) — Verf. hat untersucht, in welcher Weise die verschiedenartigsten Veränderungen der Herstellungsweise der Butter ihren Gehalt an Nichtfett, insbesondere an Wasser beeinflussen. Er hat gefunden, daß bei allen innerhalb normaler Grenzen bleibenden Variationen das Nichtfett 16% nicht überstieg und hält 18% für die zulässige Grenze, deren Überschreitung auf Betrug oder fahrlässige Herstellungsweise deutet. *A. Spieckermann.*

G. Fascetti: Untersuchungen über Bruchbutter (beurre de brèches). (Rév. Génér. du Lait 1904, **3**, 409—416.) — Als Bruchbutter (beurre de brèches) bezeichnet man Butter zweiter Qualität, die aus den bei Herstellung mancher italienischen Fettkäse (Grana, Gorgonzola u. a.) verbleibenden fettreichen Molken meist in der Weise hergestellt wird, daß man die mit Salzsäure oder sauren Molken angesäuerten Molken auf 75—78° erwärmt, wobei die ausfallenden Albuminflocken das Fett völlig einschließen. Diese Bruchbutter wird oft zur Verfälschung normaler Butter verwendet. Chemisch läßt sich dies nicht nachweisen, da der Gehalt an Fett und Proteinstoffen bei beiden Sorten nicht wesentlich schwankt. Verf. hat ein anderes Verfahren ausgearbeitet, das auf der Färbung der Proteinflocken mit Roccellin, dem roten Farbstoff aus Roccella tinctoria, beruht. 0,5 g Roccellin werden in 150 ccm 65%-igem Spiritus gelöst. Die Lösung wird filtriert und möglichst bei Luftabschluß aufbewahrt. In einer Porzellanschale werden 2 g Butter abgewogen und sehr vorsichtig bis zum Erweichen erwärmt. Die Butter wird dann sorgfältig mit 4—5 Tropfen der Farblösung mittels eines Hornspatels durchgearbeitet. Man wiederholt dies, bis etwa 12 bis 15 Tropfen Lösung aufgenommen sind. Betrachtet man nun die Butter unter dem Mikroskop, so ist reine Rahmbutter ungefärbt. Dagegen sieht man in Bruchbutter oder Mischungen beider größere und kleinere blutrote Flecken, die rotgefärbten Kaseinflocken. *A. Spieckermann.*

L. A. Rogers: Über die Ursachen der bei in Büchsen verpackter Butter vorkommenden Zersetzungen. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 388—396 und 597—602.) — Die in Nordamerika für wärmere Gegenden hergestellte Büchsenbutter verändert sich allmählich, indem sie entweder einen scharfen, oder ranzigen oder fischigen Geschmack annimmt, weich und klebrig oder gar dickflüssig wird. Die Säurezahl der untersuchten Proben war in keinem Fall höher als 7, meist niedriger. Da durch Erhitzen sterilisierte Butter unter gleichen Bedingungen unbegrenzt haltbar ist, so müssen diese Veränderungen auf Lebewesen oder Enzyme zurückgeführt werden. In alten Proben zersetzter Butter findet man an Pilzen nur noch die Vertreter der Heubacillen-Gruppe. Frisch in Büchsen verpackte Butter enthält Butterfett zersetzende Bakterien nicht. Nur Torulahefen, die eine schwach lipolytische Kraft besitzen, werden stets, aber nur in geringer Zahl, gefunden. Da die Säurezahl der Büchsenbutter auch weiter steigt, nachdem die meisten Bakterien und alle Torulahefen verschwunden sind, so sind die Veränderungen wahrscheinlich auf Enzyme zurückzuführen. Dafür spricht auch der Umstand, daß in alter Büchsenbutter, die

mit Antisepticis versetzt wird, die Säurezahl steigt, während dieses in erhitzten Proben nicht geschieht. Diese Enzyme werden zum Teil von Pilzen — etwa den Torulahefen — erzeugt werden, teils aber auch schon in der Milch enthalten sein, wie Verf. durch verschiedene Versuche beweist. *A. Spieckermann.*

Über Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstammend aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien. (Generaldirektion für Landwirtschaft im Ministerium für Waterstaat, Handel und Gewerbe No. 3; April, Mai, Juni 1905. 18 Seiten.) — In gleicher Weise wie früher (Z. 1905, **9**, 414—416 und 734—735) hat Dr. van Sillevoldt die Ergebnisse zusammengestellt, welche die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl in der aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien gewonnenen Butter während der Monate April, Mai und Juni 1905 geliefert haben. Die Zahl der untersuchten Proben betrug 4181. Die Reichert-Meißl'schen Zahlen sind ungefähr dieselben geblieben, wie im Monat März, nur die Provinz Drenthe zeigte im Juni bei 10 Proben niedrigere Reichert-Meißl'sche Zahlen als 24. Das Sinken dieser Konstanten wird auf die Trockenheit im Monat Juni zurückgeführt. Die Befunde waren folgende:

Monat 1905	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl unter 24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 und mehr	Zahl der untersuchten Proben	Reichert-Meißl'sche Zahl unter 24	24—25	25—26	26—27	27—28	28—29	29—30	30 und mehr
	Süd-Holland (Leyden)									Drenthe (Assen) (vergl. die Molkereien A—J)								
April . .	68	—	—	1	8	6	13	16	24	96	—	1	6	10	21	27	19	12
Mai . . .	67	—	—	1	—	4	7	23	32	157	—	1	8	32	55	45	14	2
Juni . . .	74	—	—	—	8	12	23	22	9	146	10	35	36	36	15	10	4	—
Zusammen	209	—	—	2	16	22	43	61	65	399	10	37	50	78	91	82	37	14
	Friesland (Leeuvarden)									Groningen (Groningen)								
April . .	147	—	—	—	—	—	—	10	137	73	—	—	—	—	7	7	23	36
Mai . . .	205	—	—	—	—	—	1	38	166	75	—	—	—	3	7	16	25	24
Juni . . .	194	—	—	—	1	1	39	95	58	78	—	—	—	—	11	28	28	11
Zusammen	546	—	—	—	1	1	40	143	361	226	—	—	—	3	25	51	76	71
	Gelderland-Overijssel (Deventer)									Nord-Brabant (Eindhoven)								
April . .	126	—	—	—	—	5	25	53	43	263	—	—	—	1	7	61	111	83
Mai . . .	150	—	—	—	—	6	18	61	65	320	—	—	—	—	8	38	116	158
Juni . . .	141	—	—	—	2	12	39	66	22	256	—	—	—	2	8	30	80	136
Zusammen	417	—	—	—	2	23	82	180	130	839	—	—	—	3	23	129	307	377
	Limburg (Maastricht)									Gesamtübersicht								
April . .	464	—	—	—	—	—	10	94	360	1237	—	1	7	19	46	143	326	695
Mai . . .	585	—	—	—	—	—	18	136	431	1559	—	1	9	35	80	143	413	878
Juni . . .	496	—	—	—	—	3	55	202	236	1385	10	35	36	49	62	224	497	472
Zusammen	1546	—	—	—	—	3	83	432	1027	4181	10	37	52	103	188	510	1236	2045

Zusammenstellung der Molkereien der Station Assen, die niedrigere Reichert-Meißl'sche Zahlen als 24 zeigten.

	Molkerei A							Molkerei B					Molkerei C						Molke-		
	8/4	25/4	9/5	17/5	27/5	7/6	20/6	12/4	9/5	23/5	7/6	20/6	4/4	29/4	13/5	22/5	5/6	24/6	7/4	8/5	24/5
R.M.Z.	29,0	28,9	27,0	28,3	28,2	28,3	25,0	27,7	26,4	26,6	24,2	23,9	30,4	29,2	25,7	27,0	24,3	23,2	28,4	27,2	26,0
Refr.	44,0	43,4	44,3	44,9	44,6	45,8	45,8	44,5	44,7	45,1	45,2	45,5	43,9	44,0	45,1	44,9	46,0	46,1	44,6	44,1	45,9

	rei D		Molkerei E					Molkerei F						Molkerei G						
	9/6	25/6	7/4	3/5	24/5	9/6	26/6	10/4	25/4	8/5	22/5	16/6	29/6	5/4	2/5	18/5	8/6	13/6	22/6	30/6
R.M.Z.	23,4	24,4	28,1	27,1	26,4	23,7	24,8	28,5	27,7	25,5	26,9	23,9	24,9	28,4	28,4	26,7	26,2	25,0	24,7	23,1
Refr.	46,0	45,9	44,7	44,1	45,9	45,9	46,0	44,0	43,9	44,1	45,0	46,0	45,3	44,8	44,0	44,5	44,9	45,1	45,9	46,0

	Molkerei H						Molkerei I						Molkerei J				
	4/4	27/4	11/5	2/6	16/6	30/6	5/4	2/5	16/5	3/6	22/6	30/6	5/4	2/5	16/5	3/6	22/6
R.M.Z.	28,5	26,0	29,3	26,2	26,5	22,3	30,0	28,6	27,7	24,9	22,5	24,7	28,1	27,8	26,7	26,5	23,6
Refr.	45,0	45,0	44,2	45,0	45,0	–	43,8	43,1	44,8	45,8	46,0	45,1	44,1	34,8[1]	44,4	45,0	45,7

[1]) Jedenfalls Druckfehler für 43,8.

Am Schluß des Berichtes werden noch die Untersuchungsergebnisse der Butterkontrollstation Seeland angegeben. Die Reichert-Meißl'sche Zahl lag bei 4 Proben im April zwischen 30,0 und 32,9, bei 11 Proben im Mai zwischen 26,5 und 30,8, bei 14 Proben im Juni zwischen 24,5 und 31,3. Die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl wurde in der üblichen Weise ausgeführt. *A. Behre.*

A. G. Breen: Butteruntersuchung. (Bericht der Butterkontrollstation Gelderland-Overijssel zu Deventer 1904.) — Der Station sind 66 Firmen zur Überwachung ihrer Erzeugnisse unterstellt. Bei 1400 Butterproben wurden Reichert-Wollny-Zahl und Refraktion bestimmt und die Ergebnisse in zwei Kurven und einer umfangreichen Tabelle dargestellt. Es geht daraus hervor, daß der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bei den Erzeugnissen einiger Fabriken schon Ende Juli unter 25 lag; die niedrigste Zahl war 22,2. In den Monaten Juli und August zeigt sich ein plötzliches rapides Fallen der Linie der Reichert-Meißl'schen Zahl und demgegenüber ein starkes Ansteigen der Refraktometerzahlen. Im allgemeinen ist in dieser Jahreszeit der Gehalt an flüchtigen Säuren bedeutend verringert, jedoch in der einen Gegend mehr, als in der anderen, wofür der Futtermangel als Folge der langen Trockenheit als Ursache angenommen wird. — Der Wassergehalt wurde bei 1024 Proben gesalzener und 205 Proben ungesalzener Butter bestimmt, wobei nur in Ausnahmefällen die festgesetzte Grenze von 16 oder 17 % überschritten wurde, ein Beweis dafür, daß die Grenzen von 16 % für gesalzene und 17 % für ungesalzene Butter weit genug gesteckt sind. *C. Mai.*

Armin Röhrig, W. Ludwig und **H. Haupt:** Butterpulver. (Bericht der chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1904, 42.) — Ein zur Erhöhung des Wassergehaltes und zur Verbesserung des Geschmackes von verdorbener Butter bestimmtes Pulver bestand aus 98,5 % Zucker neben Wasser und Vanille; Verkaufspreis pro kg Mk. 9,50, Wert etwa 60 Pfg. *C. Mai.*

Paul Pick: Über das Fleckigwerden der Margarinebutter. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904, **31**, 431.) — Das sogen. Fleckigwerden der Margarine, in manchen Gegenden Deutschlands auch Schimmeln genannt, beruht auf einer Infektion der Butter durch Bakterien, wie außer aus dem mikroskopischen Befunde auch daraus hervorgeht, daß durch Zusatz eines fleckigen Butterwürfels in die Kirne ein späteres Fleckigwerden der ganzen Partie verursacht wird. — Die ersten Merkmale dieser Erscheinung, die meistens in der warmen Jahreszeit beobachtet wird, sind kleine graue Stellen, die sich in den ersten 8 Tagen an der Oberfläche der Margarine zeigen; nach weiteren 4—5 Tagen gehen diese in graugrüne schimmelartige Rasen über, die

rasch wachsen und in das Innere eindringen und dort in einem späteren Stadium rote, gelbe, braune und grauschwarze Flecken bilden, sodaß die Schnittfläche der Butter wie gewisse Seifen ein marmorartiges Aussehen zeigt. Fleckig gewordene Butter ist absolut unbrauchbar, denn sie schmeckt ranzig und ihr Geruch ist häufig geradezu stinkend. Will man das Fleckigwerden der Margarine verhüten, so muß man sich bei ihrer Fabrikation der äußersten Reinlichkeit befleißigen. Ein häufiges Auswaschen der Gebrauchsgegenstände, sowie auch eine Desinfektion derselben mit einer 40%-igen Formalinlösung ist sehr zu empfehlen. Holzgegenstände, besonders solche aus weichem Holze, sind wegen ihrer schwierigen Reinhaltung möglichst zu vermeiden. Ganz zu verwerfen ist ferner das Kneten und Formen mit den Händen, da darin meistens der Hauptgrund für die geringe Haltbarkeit zu suchen ist. Eine große Rolle spielt hier ferner die Behandlung der Milch und die Aufbewahrung der Margarine. Zweckmäßig erzeugt man im Sommer nicht zu große Mengen und bewahrt sie in staubfreien, gut ventilierten Räumen unter Wasser auf. Vor Konservesalzen, außer Kochsalz, ist im allgemeinen zu warnen, da es sich bei diesen meistens um verbotene Mittel, wie Ammoniumfluorid, Natriumfluorid, Salizylsäure, Borax, Formaldehyd u. s. w. handelt, die unter hochklingenden Namen in den Handel kommen. Was schließlich die Verwertung der fleckig gewordenen Butter betrifft, so muß diese so schnell wie möglich umgeschmolzen werden. Zu diesem Zweck erhitzt man sie in einem doppelwandigen Kessel unter stetigem Umrühren eine Stunde lang auf 80—85°, läßt 24 Stunden bei 60° absitzen, zieht das abgeschiedene Wasser, das meistens schmutzig und übelriechend ist, ab und wäscht das erhaltene Produkt 4—6-mal mit je 2—5 l Kochsalzlösung von 10° B. aus. Man setzt dieses Fett dann zweckmäßig in Partien von 10—20% der Schmelzmargarine zu. Als Zusatz zur Margarine eignet es sich nicht, da schon geringe Mengen dieses Fettes die Neigung der Margarine zum Fleckigwerden außerordentlich erhöhen. *A. Oelker.*

Eduard Polenske: Beiträge zur Untersuchung von Schweineschmalz und Butter. (Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1905, **22**, 557—575.) — Die Arbeit enthält zunächst eine Besprechung der in den letzten Jahren für die Untersuchung von Fetten vorgeschlagenen Verfahren. Von den qualitativen Reaktionen auf Baumwollsaatöl ist diejenige von Halphen die empfindlichste. Jedoch leidet sie bekanntlich an dem Übelstande, daß weder ein negativer Ausfall für die Abwesenheit, noch ein positiver Ausfall für den Zusatz von Baumwollsaatöl beweisend ist. Hier muß die Phytosterin- bezw. Phytosterinacetatprobe von Bömer herangezogen werden. Verf. weist darauf hin, daß der bei der zweiten Verseifung erhaltene Ätherauszug möglichst vollständig von Seife und Alkali zu befreien ist, was häufig erst durch 4—5-maliges Waschen mit Wasser erreicht wird. Bei altem verdorbenen Schweineschmalz, welches ein braunnes zähflüssiges Rohcholesterin ergab, konnte eine schnellere Reinigung durch Lösen des von der Mutterlauge befreiten ersten Krystallanschusses in 30—50 ccm siedendem Alkohol von 80 Vol.-% erreicht werden, da hierbei braune Öltröpfchen an den Gefäßwandungen hängen blieben, von welchen die alkoholische Cholesterinlösung durch Abgießen oder Filtieren getrennt wurde. Um bei der Acetatprobe für die Schmelzpunktbestimmung von mechanischen Verunreinigungen freie Substanz zu erhalten, empfiehlt Verf. die Verwendung eines feingelochten Platinkonus von etwa 15 mm Höhe und Weite. Der Konus wird bis zur Hälfte in die Öffnung eines dickwandigen Gummischlauches eingesetzt, welcher am anderen Ende mittels Glasrohrs und Gummistopfens mit der Saugflasche verbunden ist. Das Absaugen geschieht mit allmählicher Steigerung, um ein Durchfließen der Krystalle durch die Löcher des Konus zu vermeiden. Zur Krystallisation verwendet Verf. auf 0,1 g Rohcholesterin für die erste Krystallisation 2,5 ccm, für die beiden folgenden je 1,5 ccm und für die weiteren je 1 ccm absoluten Alkohol. Die bisher ausgeführten Fütterungsversuche von Schweinen mit Baumwollsamenöl hat

Verf. wiederholt und ist zu dem bereits bekannten Resultate gelangt, daß selbst bei unnormal großen Ölgaben Phytosterin im Tierfett nicht auftritt, während die übrigen Eigenschaften des Fettes, Refraktion, Jodzahl u. s. w. stark beeinflußt werden. Es zeigte sich, daß auch die Welmans'sche Reaktion in diesen Fällen im Gegensatz zur Halphen'schen negativ ausfiel. Der Reaktion von Bechi ist die Probe nach Brullé vorzuziehen, bei welcher 12 ccm Fett mit 5 ccm einer $2^1/_2$ %-igen alkoholischen Silbernitratlösung 15 Sekunden kräftig geschüttelt werden. Beim darauffolgenden Verdampfen des Alkohols durch Einstellen des Glases in siedendes Wasser tritt innerhalb 10 Minuten eine bräunlichgelbe oder rotbraune bis braunschwarze Färbung des Fettes ein. Bezüglich der Sesamölreaktion in Butter bezeichnet Verf. als Vorzug der Soltsien'schen nur die Unempfindlichkeit gegen Farbstoffe, während die Baudouin'sche Reaktion bei sicherer Ausführung empfindlicher ist. Jedoch enthielten die vom Verf. untersuchten mit Margarine verfälschten Butterproben auch nach vorangegangener vorschriftsmäßiger Ausschüttelung der störenden Teerfarbstoffe noch soviel Reaktionsstoff, daß die Baudouin'sche Reaktion deutlich eintrat. Mittels der Phytosterinacetatprobe konnten nach Zusätze von 7—8, bezw. 5 % Margarine in Butter nachgewiesen werden. Die Welmans'sche Reaktion ist bei Butter nicht beweiskräftig, da der Butterfarbstoff allein schon ihren positiven Ausfall bedingt. Am schwierigsten ist der Nachweis des Erdnußöles, da weder die Welmans'sche noch die Brullé'sche Reaktion hier befriedigende Ergebnisse liefern. Die letztere kann bei Kokosfett dadurch noch schärfer gemacht werden, daß man nach dem Verdampfen des Alkohols noch 10 Minuten lang im Paraffinbade bei 110° erhitzt. *A. Scholl.*

Eduard Polenske: Beiträge zur Untersuchung von Schweineschmalz. (Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1905, 22, 576—583.) — Die Arbeit gibt ein Verfahren zum Nachweis von Phytosterin in Schweineschmalz bei Gegenwart von Paraffin, sowie zum Nachweis des Paraffins. In neuerer Zeit hat man, um die Phytosterinacetatprobe in mit Baumwollsaatöl verfälschtem Schweineschmalz unbrauchbar zu machen, zu einem geringen Zusatz von Paraffin gegriffen. Verf. stellte fest, daß hierbei nur festes Paraffin in Frage kommt, da von flüssigem Paraffin Mengen bis zu 0,1 g in der 100 g Schmalz entsprechenden Cholesterinmenge durch den Schmelzpunkt der Acetate nicht nachweisbar waren, was auf die beträchtliche Löslichkeit des flüssigen Paraffins in absol. Alkohol zurückzuführen ist. Festes Paraffin ist in Mengen bis zu 0,004 g ebenfalls ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt, während größere Zusätze den letzteren erheblich erniedrigen. Da aber Cholesterin und Phytosterin in kaltem, unter 50° siedendem Petroläther weit weniger löslich sind als Paraffin, so ist hierdurch eine Trennung der Körper ermöglicht. Zwar findet hierbei ein Substanzverlust statt insofern, als der vom Paraffin befreite Rückstand der Cholesterin-Phytosterin-Mischung nur 0,03—0,06 g gegenüber etwa 0,1 g bei der seitherigen Arbeitsweise beträgt. Dieser Übelstand wird aber dadurch aufgewogen, daß einerseits das Cholesterin erheblich leichter in Petroläther löslich ist als Phytosterin, sodaß der Rückstand an letzterem angereichert ist, und daß andererseits harzartige Verunreinigungen durch den Petroläther aus dem Rohcholesterin entfernt werden, sodaß man mit einer geringeren Anzahl von Krystallisationen der Acetate auskommt. Das Verfahren wird ausgeführt, wie folgt: „Der aus 100 g Schweineschmalz erhaltene, in Äther gelöste unverseifbare Bestandteil wird in ein zylinderförmiges Gläschen von etwa 6 cm Höhe, 1,5 cm Weite und 8 ccm Rauminhalt mit Glasstopfen gebracht und der Äther langsam verdunstet. Der bei 100° getrocknete Rückstand bedeckt nur den Boden des Gläschens und wird mit 1 ccm unter 50° siedenden Petroläther übergossen. Das verschlossene Gläschen wird etwa 10 Minuten beiseite gestellt. Alsdann wird der Rückstand mit einem Glasstabe zu einer pulverförmigen Masse zerdrückt und das verschlossene Gläschen etwa 20 Minuten lang in Wasser von 15—16° gestellt. Hierauf gießt man den Inhalt des Gläschens

in einen kleinen, mit entfettetem Wattestopfen versehenen Trichter, welcher sich über einem starkwandigen zylindrischen Gefäße von etwa 9 cm Höhe und 15 ccm Rauminhalt mit Glasstopfen befindet. Man bedeckt den Trichter sogleich mit einem Uhrglase und läßt die klare Flüssigkeit abtropfen. Glasstab, Gläschen und Trichterinhalt werden nunmehr 5-mal nacheinander mit je 0,5 ccm kaltem Petroläther, nachgewaschen. Nachdem der Petroläther abgetropft ist, wird der am Glasstabe, im Gläschen und im Trichter befindliche Rückstand in Äther gelöst, die Lösung in einem Glasschälchen verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und in bekannter Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Unter Verwendung von je 1 ccm absolutem Alkohol für jede Krystallisation werden alsdann 3—4 Krystallisationen hergestellt und von der 2-ten Krystallisation ab die Schmelzpunkte bestimmt." Die Prüfung des Verfahrens an Mischungen von Schmalz mit Paraffin und Baumwollsaatöl ergab, daß das letztere in allen Fällen mit Sicherheit nachweisbar war. (Zusatz von $2^1/_2$ % Baumwollsaatöl gab einen Schmelzpunkt der 3-ten Krystallisation von 119,5—120,5°.) Der Nachweis des Paraffins wird mit dem beschriebenen Verfahren vereinigt, wie folgt: „Die in dem zylinderförmigen Gefäße sich befindenden Petrolätherauszüge werden abgedunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und mit 5 cm konz. Schwefelsäure übergossen. Das mit Glasstopfen und darüber gestülpter Gummikappe verschlossene Gläschen wird eine Stunde lang bis an den Hals in ein Glycerinwasserbad (40 Teile Glycerin und 60 Teile Wasser) von 104—105° gestellt. Während der letzten halben Stunde wird das in ein Tuch eingewickelte Gläschen 2—3-mal geschüttelt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Gläschens 3-mal mit je 10 ccm leicht siedendem Petroläther je 1 Minute lang kräftig ausgeschüttelt. Die in einem Scheidetrichter vereinigten farblosen Petrolätherauszüge werden 3-mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen; dem zweiten Waschwasser werden einige Tropfen Chlorbaryumlösung zugesetzt. Alsdann wird der Petroläther durch ein getrocknetes kleines Filter in ein Wägegläschen filtriert und der Rückstand nach dem Verdunsten der Flüssigkeit bei 100° getrocknet und gewogen." Die Zerstörung der außer dem Paraffin vorhandenen Stoffe durch die Schwefelsäure ist nahezu vollständig, bei reinem Schweineschmalz hinterblieben nur Rückstände von 0—0,003 g, welche durch eine nochmalige halbstündige Behandlung mit 1 ccm Schwefelsäure bei 104—105° auf 0—0,001 g verringert wurden. Die Ausbeute an Paraffin entsprach nahezu genau den zugesetzten Mengen. *A. Scholl.*

Karl Dieterich: Schweinefett. (Helfenberger Annalen 1904, **17**, 62 bis 66.) — Bei 12 Proben selbst ausgelassenen Schweineschmalzes lagen die Schmelzpunkte bei 37—47°, die Säurezahlen bei 0,16—1,0 und die Jodzahlen bei 48,22 bis 58,53; bei 10 Proben amerikanischem Schweineschmalz lagen diese Zahlen bei 40 bis 41°, 1,4—4,7 und 57,4—64,76. — Der hohe Schmelzpunkt vieler selbstausgelassener Proben ist wahrscheinlich auf die Verwendung von Schmeer von österreichisch-ungarischen sogen. Bagonirschweinen zurückzuführen. — Ein aus gutem, geruchlosem Schmeer ausgelassenes Fett verbreitete durchdringenden Geruch nach Tran und Heringen und schäumte stark beim Auslassen; sein Schmelzpunkt war 42—43°. *C. Mai.*

N. J. Lane: Konstanten des Kokosnußöles. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, **23**, 1019.) — Für die Jodzahl des Fettes ergaben sich folgende Werte:

Nach dem Verfahren von	Hübl	Hanus	Wijs
Gefunden	8,08	7,68	7,94
Berechnet aus der Jodzahl der kalten ätherischen Lösung der Bleiseife	7,11	7,00	7,65
Desgl. aus der warmen ätherischen Lösung	7,76	7,94	7,53

Für die flüssigen Fettsäuren ergaben sich folgende Werte:

Bleiseifen, behandelt mit	Menge der flüssigen Fettsäuren		Jodzahlen					
	Volumetrisch	Gravimetrisch	der volumetrisch bestimmten flüssigen Fettsäuren			der gravimetrisch bestimmten flüssigen Fettsäuren		
	%	%	Hübl	Hanus	Wijs	Hübl	Hanus	Wijs
kaltem Äther . . .	48,95	34,50	14,53	14,30	15,63	20,62	20,28	22,17
warmem Äther . . .	53,45	37,50	14,50	15,10	14,04	20,68	21,16	19,52

Bei dem „kalten Äther-Verfahren“ wurde die Bleiseife mit kaltem Äther digeriert, die Lösung in einem eigenen Maßcylinder auf 500 ccm verdünnt, und nach Absitzen des Niederschlages ein aliquoter Teil entnommen. Bei dem „warmen Äther-Verfahren“ wurde die ätherische Lösung der Bleiseife vor der Verdünnung zum Sieden erwärmt. *C. A. Neufeld.*

J. Klimont: Über die Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpus-Arten. (Monatsh. f. Chemie 1904, **25**, 929—932.) — Der untersuchte Borneotalg von harter Konsistenz, gelbgrüner Farbe und schwach dumpfem Geruch hatte die Säurezahl 15,8, Verseifungszahl 194,6, Jodzahl 30,1, Schmelzpunkt 34,5—34,7°. Das von den freien Fettsäuren durch Kohlensaures Natron befreite Fett wurde aus Aceton fraktioniert umkrystallisiert. Als höchstschmelzendes Produkt wurde schließlich ein Präparat erhalten, das in nadeligen Drusen vom Schmelzpunkt 44° krystallisierte; Schmelzpunkt der geschmolzenen Substanz war 37°, Verseifungszahl 188,4, Jodzahl 28,5. Diese und die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen auf ein Distearinsäureölsäureglycerid. Stearinsäure vom Schmelzpunkt 71° konnte daraus gewonnen werden. Weitere Krystallisation aus Alkohol ergab eine Fraktion mit der Verseifungszahl 198, aus der durch fraktionierte Krystallisation aus Amylalkohol und Äther ein Dipalmitinsäureölsäureglycerid mit der Verseifungszahl 202,7 und der Jodzahl 30,2 isoliert werden konnte. — Bei der Untersuchung des Kakaofettes hat Verf. neben dem von Fritzweiler (**Z.** 1902, **5**, 1164) gefundenen Oleodistearin ein Dipalmitinsäureölsäureglycerid darin aufgefunden. *G. Sonntag.*

D. Tschernewsky: Über den Ölgehalt der in Mittelasien kultivierten Baumwollsamen verschiedener Herkunft. (Journ. russk. phys.-chim. obscht. **34**, 503—504.) — Zur Untersuchung gelangten 5 in Mittelasien gewachsene Proben von Baumwollsamen, zwei Proben der östlichen Buchara'schen, eine der ägyptischen und zwei der amerikanischen Baumwolle. Die Samen unterscheiden sich schon dem äußeren Bau nach sehr voneinander; die Samen der ägyptischen Baumwolle zeichnen sich durch ihre glatte, schwarze Hülle aus und sind nur mit einer geringen Menge Haare bedeckt, das den Samen hauptsächlich von einer Seite bedeckt und sich mit der Hand ablösen läßt. Die amerikanischen Samen sind fast allseitig von Haaren bedeckt und zeichnen sich durch ihre Größe und grünliche schuppenartige Hülle aus. Der Buchara'sche Baumwollsame ist verhältnismäßig sehr klein, wird allseitig von einer reichlichen Masse schwer ablösbarer Haare bedeckt und besitzt eine dunkelbraune Hülle. Das Öl wurde mittels des Soxhlet'schen Apparates mit Äther extrahiert und im Kohlensäurestrom getrocknet. Der Ölgehalt war folgender: Amerikanischer Baumwollsamen aus Andischan 23,46 %, desgleichen Baumwollsamen aus Upland 21,19 %; ägyptischer 23,35 %; Buchara'scher Samen: Probe I 17,15 %, Probe II 17,75 %. *A. Rammul.*

A. Gawalowski: Verhalten von Sesamöl gegen Salzsäure und diverse Zuckerarten. (Zeitschr. Österr. Apoth.-Ver. 1904, **42**, 453—454.) — Bei der Ausführung der Baudouin'schen Reaktion unter Verwendung von ver-

schiedenen Zuckerarten wurden folgende Beobachtungen gemacht. Bei Saccharose färbt sich die obere Ölschicht blaßgelb, die untere saure Flüssigkeit ist anfangs himbeerrot, dann granatrot; bei Glykose oben blaßgelblich, unten farblos; bei Fruktose oben blaßgelblich, unten intensiv himbeerrot; bei Laktose oben blaßgelblich, unten farblos; bei Galaktose oben farblos, unten zitronengelb; bei Maltose oben blaßgelb, unten farblos. — Hiernach kann man für die Baudouin'sche Reaktion ebensogut Fruktose wie Saccharose, nicht aber Glykose, Laktose, Galaktose oder Maltose verwenden. Ferner kann die Reaktion zum Nachweis von Fruktose in Glykose, bezw. zum Identitätsnachweis für Honig dienen, falls nicht eine Mischung von Kunst- und Naturhonig vorliegt. *G. Sonntag.*

Karl Dieterich: Pflanzentalg. (Helfenberger Annalen 1904, **17**, 66 bis 67.) — Eine Probe rohen Pflanzentalges enthielt 0,8 % Schmutz und Gewebselemente und 1 % Wasser, Das durch Schmelzen, Filtrieren und Trocknen gereinigte Fett ähnelte vollkommen dem Rindstalg; es besaß einen Schmelzpunkt von 41°, Erstarrungspunkt 29°, Säurezahl 10,08, Verseifungszahl 208,4—209,8, Jodzahl 28,83 bis 29,1, Spez. Gewicht bei 50° 0,8930, Refraktometerzahl bei 40° 44,7 Skalenteile, Brechungsindex 1,4557. — Die daraus hergestellten Fettsäuren hatten den Schmelzpunkt 56°, Erstarrungspunkt 52°, Säurezahl 210,6—211,3, Jodzahl 30,07—30,36. *C. Mai.*

F. Ludwig: Chemisch-sanitäre Untersuchung des Fastenöles in Riga. (Pharm. Journ. 1904, **43**, 209.) — Als Fastenöl kommt in Riga meist Hanf- und Sonnenblumensamenöl in den Handel, seltener Senf- und Provenceröl. Verf. hat 31 Ölproben untersucht, die er zur Zeit der großen Osterfasten in verschiedenen großen und kleinen Handlungen gekauft hat. Die Ergebnisse waren folgende:

Ölproben	Zahl der Proben	Farbe	Geruch	Spezifisches Gewicht	Köttstorfer'sche Zahl	Jodzahl	Hehner'sche Zahl	Fettsäuren	
								Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Hanföl . . .	11	dunkelgrün	gewöhnlich	0,926 – 0,928	192,5 – 194,7	149,4—160,2	95,1—95,3	19°	14,0° – 16°
Sonnenblumensamenöl . .	10	goldgelb	angenehm	0.920 – 0,924	188,7 – 193,9	128,0—132,8	94,7 – 95,7	22,0° – 23°	16,5° – 18°
Senföl . . .	7	dunkelgelb	senfähnlich	0,916 – 0,918	178,3 – 182,8	111,4—114,5	95,6 – 96,2	16,5° – 17°	15°
Provenceröl .	3	hellgelb	angenehm	0,914 – 0,916	189,3 – 191,6	83,7 — 86,6	95,2 – 95,4	23,0° – 25°	21,5° – 22°

Alle Proben erwiesen sich als frisch und unverfälscht. Einige Hanföl- und Sonnenblumenölproben enthielten mechanische Verunreinigungen von Holzsplittern, Samenschalen u. s. w. Die verhältnißmässig hohe Jodzahl des Hanf-, Sonnenblumensamen- und Senföles erklärt Verf. dadurch, daß das Öl in Rußland nicht durch Extraktion sondern durch Pressen gewonnen wird, worauf beim Senföl auch der Geruch hinweist. Aus der dunklen Färbung des Senföles schließt Verf., daß es aus den Körnern des schwarzen Senfes (Sinapis nigra) gewonnen war. *A. Rammul.*

J. Aparin: Untersuchung über die Natur des Fettes der Erdbeere. (Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1904, **36**, 581—596.) — Als Untersuchungsmaterial dienten Verf. im Frühjahr 1903 in Petersburg gekaufte Walderdbeeren (Fragaria vesca) die bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Das Fett wurde im Soxhlet-Apparate durch Petroläther, dessen Siedepunkt nicht über 42° lag, ausgezogen. Der Auszug stellte eine dicke, ölartige, bei Zimmertemperatur etwas trübe, bei schwachem Erwärmen völlig klar werdende Flüssigkeit dar, mit einem schwachen, nach einiger Zeit verschwindenden Erdbeerenaroma, das augenscheinlich durch die Anwesenheit eines

ätherischen Öles hervorgerufen wird. Die dunkelbraune Farbe des Auszuges erinnert an Leinöl. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren folgende:

Untersuchungsmaterial	Wasser in frischen Beeren	Asche, berechnet auf		Fett, berechnet auf	
		Trockensubstanz	frische Beeren	Trockensubstanz	frische Beeren
	%	%	%	%	%
Erdbeeren	92,04	6,0	0,47	11,64	1,14
Erdbeersamen	9,33	—	—	20,85	—

Die Untersuchung des Erdbeerfettes führte zu folgenden Ergebnissen:

Spezif. Gewicht bei 15°	Refraktion bei 25°	Köttstorfer'sche Verseifungszahl	Säuregrad nach Burstyn	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hübl'sche Jodzahl	Unlösliche Fettsäuren		
						Gehalt	Jodzahl	Acetylzahl
0,9345	1,4790	193,75	6,41°	2,1	180,3	88,2 %	192,3	32,13; 45,6

Das Erdbeeröl gehört zu den trocknenden und die Schnelligkeit, mit der es austrocknet, ist gleich derjenigen des Leinöls. Die parallel mit dem Leinöl vorgenommene Elaidinprobe des Erdbeeröls führte auch zu gleichen Ergebnissen: in beiden Fällen bildete sich ein dichter roter Schaum und erst nach geraumer Zeit verdickte sich das Öl. Da die Versuche, die einzelnen Fettsäuren durch fraktioniertes Fällen der Salze und durch die Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu bestimmen zu keinem Erfolge führten und da sich dieselben an der Luft als sehr unbeständig erwiesen, wendete Verf. das Teilungsverfahren durch Esterbildung der Fettsäuren an und fand. daß die Hauptmasse der Fettsäuren, nämlich 81 % aus Linolsäure und etwa 10,5 % aus Linolensäure bestehen und sich daneben nur geringe Mengen Ölsäure finden.

A. Rammul.

Fr. Goldschmidt: Zur Theorie der Verseifung. (Zeitschr. Elektrochem. 1904, **10**, 221; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 105.)

A. Windaus: Über Cholesterin. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 4753—4756.)

Carl Neuberg und **Dora Rauchwerger:** Über eine neue Reaktion auf Cholesterin. (Festschrift für Ernst Salkowski 1904, 279—285; Chem. Centrbl. 1904, II, 1435.)

A. Kalantar: Schmelzbutter. (Westnik shirow weschtsch. 1904, **5**, 41; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 126.)

Olivenöl und seine Surrogate. (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1904, **31**, 432; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 180.)

E. Perrot: Sesam. (Bull. Sciences Pharmacol. 1904, **6**, 343—344.)

Filippo Perciabosco: Winke über die Entfärbung und Entsäuerung der Olivenkernöle (Sulfuröle). (L'Industria Chimica 1904, **6**, 173—178; Chem. Centrbl. 1904, II, 624.)

Patente.

Eugen Bergmann in Kalbe a. S. und **Theodor Berliner** in Berlin: Verfahren zur Entfernung des in den festen Extraktionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels. D.R.P. 161648 vom 9. Oktober 1903. Zusatz zum Patent 157407 vom 23. Juni 1903. (Patentbl. 1905, **26**, 1152.) — Das Verfahren des Patents 157407 wird dahin abgeändert, daß das Extraktionsgut vor der Extraktion mit einem Salz versetzt und nach der Extraktion das zurückgebliebene Fettextraktionsmittel mittels Wassers verdrängt wird.

Firma E. Merck in Darmstadt: Verfahren zur Darstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten. D.R.P. 159748 vom 4. September 1902. — Zusatz zum Patent 96495 vom 8. April 1897 — (Patentbl. 1905, **26**, 762). — Die Erfindung betrifft eine Abänderung des Verfahrens nach Patent 96495, die darin besteht, daß man an Stelle von Chlorjod bei Gegenwart von Wasser, Jod oder Brom und ein Reduktionsmittel mit Ausnahme von Schwefelwasserstoff auf die Fettkörper einwirken läßt und zwar in Mengen, die zur Bildung der theoretisch möglichen höchst gejodeten oder gebromten Verbindung unzureichend sind.

A. Oelker.

Trink- und Gebrauchswasser.

C. F. Elliott: Bericht über Untersuchungen über Entwässerung im Jahre 1903. (U. S. Department of Agriculture, Office of Experiment Stations Bulletin No. 147, Washington 1904.) — Bemerkenswert ist das in dem Berichte erwähnte Vorkommen von Alkalisalzen im Boden in Sunnyside im Yakima-Tal. Auf der Oberfläche befindet sich eine schwarze alkalische Schicht (Nr. 2), auf welcher weiße Krystalle (No. 3) verteilt sind. Der Gehalt an Alkalien dieser beiden, ebenso wie derjenige der 3 darunter befindlichen, je 1 Fuß tiefen Bodenschichten (No. 4, 5, 6) ist folgender:

	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
Lösliche Salze insgesamt	14,164	68,472	0,306	0,323	0,329 %
Calciumsulfat	7,105	2,601	0,100	0,095	0,055 „
Magnesiumsulfat . . .	1,968	5,200	Spur	0,067	0,066 „
Natriumkarbonat . . .	0,128	0,525	0,025	0,033	0,028 „
Natriumchlorid	1,567	2,172	0,037	0,059	0,067 „
Natriumsulfat	3,614	61,050	0,144	0,069	C,113 „

Der mit zahlreichen Kartenskizzen, Diagrammen und photographischen Abbildungen versehene Bericht gibt ein Bild von den in den Vereinigten Staaten durchgeführten großartigen Entwässerungsanlagen, bietet aber im übrigen nur rein landwirtschaftliches Interesse.

C. A. Neufeld.

Moritz Otto und R. O. Neumann: Über einige bakteriologische Wasseruntersuchungen im atlantischen Ozean. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 481—489.) — Verff. haben auf einer Reise nach Brasilien an verschiedenen Stellen des Ozeans und aus verschiedenen Tiefen Wasser entnommen und auf die Zahl der aerob wachsenden Pilze untersucht. Es ergab sich, daß, wie auch von anderer Seite bereits festgestellt worden ist, die Keimzahl in der Nähe der Küste steigt, daß sie dagegen auf hoher See nur gering ist. Sie betrug bei 5 m Tiefe im Maximum 120, im Mittel 60. In Tiefen von 50 bis 100 m scheint die Zahl etwas abzunehmen und bei 200 m ist fast Keimfreiheit erzielt. Auf eine genauere Diagnose der nicht sehr mannigfaltigen Arten sind die Verff. nicht eingegangen.

A. Spieckermann.

Keutner: Über das Vorkommen und die Verbreitung stickstoffbindender Bakterien im Meere. (Wissensch. Meeresunters. Abt. Kiel [NF] 8; Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 554—555.) — Verf. hat stickstoffbindende Bakterien und zwar Azotobacter chroococcum und Clostridium Pasteurianum regelmäßig in Meeren verschiedener Erdteile gefunden. Azotobacter assimillierte noch in Nährlösungen mit 8% Kochsalz Stickstoff. Die stickstoffbindenden Bakterien leben am Meeresgrunde auf festsitzenden Algen und Planktonorganismen. Verf. hat sie, nebenbei bemerkt, auch im Boden des tropischen Festlandes nachgewiesen.

A. Spieckermann.

B. Schorler: Beiträge zur Kenntnis der Eisenbakterien. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 681—695.) — Verf. teilt seine Erfahrungen gelegentlich der Untersuchung der Dresdener Wasserwerke auf Eisenbakterien mit. Zum

Probenehmen empfiehlt er einen Schlammschöpfer, der je nach der Größe zum Preise von 5—8 Mk. bei E. Thum in Leipzig (Johannisallee 3) bezogen werden kann. Crenothrix polyspora Cohn wächst auf dem Boden der Brunnen in lockeren, wolligen gelb- und graubraunen oder auch dunkelbraunen bis schwarzen Massen. In den grauen Flocken findet man farblose Fäden, zahlreiche Haufen freier Gonidien. Sie traten in Dresden vorwiegend im April auf. Mit gelbem Blutlaugensalz und Salzsäure färben sich die Fäden schwach blau. In den hellbraunen Massen findet man neben farblosen zahlreiche durch Eisenhydroxyd gelb bis braun gefärbte Fäden. In den dunkelbraun bis schwarz gefärbten Massen treten die farblosen Fäden stark zurück und die gonidienbildenden fehlen meist ganz. Die intensiv gefärbten Fäden sind ziemlich dick, aber nur leere Scheiden. Die Einlagerungen der Scheiden bestehen zum größeren Teil aus Mangan- zum geringeren aus Eisenverbindungen. Crenothrix fand Verf. nur in Brunnen, die in der Nähe der Elbe und in ihrem Überschwemmungsgebiet liegen und zwar waren die einzelnen Brunnen in sehr verschiedenem Maße verseucht. Vielleicht ist hierfür der verschiedene Gehalt der Brunnen an organischen Stoffen die Ursache. Verf. empfiehlt zur Beschränkung der Crenothrix in den Brunnen Entfernung des Crenothrix-Schlammes durch Baggern oder Pumpen und wenn möglich Kalkung. — In mehreren Brunnen fand Verf. verzweigte Eisenbakterien, die er als neue Gattung und Art Clonothrix fusca folgendermaßen beschreibt: Fäden dichotom oder unregelmäßig verzweigt, festsitzend, mit Basis und Spitze; Scheide stets vorhanden, an älteren Fäden dicker werdend mit Eisen- und Manganeinlagerungen. Zellen zylindrisch oder flach scheibenförmig. Vermehrung durch kleine, unbewegliche Gonidien von kugeliger Form. Der Pilz bildet grau- bis dunkelbraune und schwarze lockere Schlammabsätze. Vermutlich beziehen sich auf ihn alle Angaben, die Cladothrix zu den Eisenbakterien rechnen. — Chlamydothrix (Gallionella) ferruginea (Ebrbg.) Mig. hat Verf. sowohl in den Brunnen wie in den Hochbehältern oft gefunden. Sie kommt in Massenvegetationen an den Rostkrusten in Wasser liegender Eisenteile vor, und Verf. glaubt, daß sie bei der Bildung des Rostes unter Wasser eine wichtige Rolle spielt. *A. Spieckermann.*

F. Himstedt: Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. (Physikal. Zeitschr. 1904, 5, 210—213.) — Das Wasser aller Quellen sowie frisch heraufgeholtes Grundwasser vermag durchgepreßte Luft leitend zu machen. Alle kalten Quellen hatten annähernd gleichstarke Wirkung, Thermen eine größere, die größte die Murquelle von Baden-Baden. Leitet man Wasserstrahlpumpenluft, also aktive Luft durch eine unwirksame Flüssigkeit, so wird diese aktiviert. Besonders viel der Emanation absorbieren die Kohlenwasserstoffe, Petroleum 20-mal soviel wie Wasser. Zwei Proben von Petroleum, unmittelbar an den Bohrlöchern aufgefangen, erwiesen sich als aktiv. Daß das käufliche Petroleum nicht aktiv ist, erklärt sich daraus, daß es destilliert worden ist, wobei die Emanation ausgetrieben wird. Aus aktiver Kellerluft absorbieren inaktive Flüssigkeiten die Emanation. — Verf. glaubt aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu können, daß sich in der Erde weit verbreitet, vielleicht überall, radioaktive Stoffe finden, von denen eine gasförmige Emanation ausgebt, die vom Wasser (Erdölen) absorbiert wird, mit diesem an die Oberfläche kommt und sich dort dann in die Luft verbreitet. Der Umstand, daß diese Emanation in mehrfacher Beziehung das gleiche Verhalten zeigt, wie die Emanation des Radiums läßt es nicht unmöglich erscheinen, daß beide identisch sind. Die starke Aktivität der Thermalwasser ist vielleicht bei der Erklärung ihrer Heilwirkung mit heranzuziehen. Bedenkt man, daß der Absorptionskoeffizient des Wassers wie des Petroleums für diese Emanation mit steigender Temperatur abnimmt, daß andererseits die Thermalquellen eine besonders große Aktivität gezeigt haben, so drängt sich die Annahme auf, daß vielleicht in größeren Tiefen der Erde bedeutendere Mengen

radioaktiver Mineralien sich finden als in den oberen Schichten, und nach den Beobachtungen Curie's von der fortgesetzten Wärmeentwickelung des Radiums wäre die Frage aufzuwerfen, ob nicht möglichenfalls die radioaktiven Bestandteile der Erde bei der Erklärung der Erdtemperatur in Betracht zu ziehen wären. *G. Sonntag.*

N. Goslings: Über Schwefelwasserstoff bildende Mikroben in Mineralwässern. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **13**, 385—394.) — Das Wasser der stark alkalischen Eisenquelle des Passuger Ulricus-Brunnens, das an sich keinen Schwefelwasserstoff enthält, weist in einzelnen Flaschen oft einen ausgesprochenen Geruch danach auf. Es handelt sich hierbei zweifellos um eine Sulfatreduktion. Verf. hat sich vergeblich bemüht, die betr. Bakterien in Reinkultur zu züchten. Anscheinend handelt es sich auch in diesem Falle um eine der von Beijerinck entdeckten Microspira-Arten. *A. Spieckermann.*

Ed. Bonjean: Reinigung und Sterilisation von Wasser mittels des Calciumsuperoxyds FR oder des Bicalcits (Verfahren von Freyssinge und Roche). (Bull. Sciences Pharmacol. 1904, **6**, 336—343.) — Das von Freyssinge und Roche zur Reinigung und Sterilisation von Trinkwasser empfohlene Calciumsuperoxyd FR oder Bicalcit besteht aus einem weißem Pulver, welches sich leicht in Wasser löst, von folgender Zusammensetzung: Calciumperoxyd (CaO_2) 53,15 %, Calciumcarbonat ($CaCO_3$) mit Spuren Magnesia 35,09 %, Wasser 11,94 %. Mit Wasser zusammengebracht, liefert es Calciumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Zur Wertbestimmung des Bicalcits an Peroxyd titriert man es mit Permanganat in sauerer Lösung. Man nimmt dazu eine Lösung, die 1 g $KMnO_4$ im Liter enthält; 1 ccm derselben entspricht 0,538 mg H_2O_2. — Zur Sterilisation von Wasser nach dem Verfahren von Freyssinge und Roche setzt man für jeden Liter 0,3 bis 0,5 g des 20 % Wasserstoffsuperoxyd entsprechenden „Bicalcits" zu, rührt um und läßt 2—3 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit filtriert man über Braunstein; zur Beschleunigung der Filtration empfehlen die Verff. den Zusatz von etwas schwefelsaurer Tonerde oder von Alaun. Die Wirkung des Bicalcits zeigt sich bald; die Zahl der Keime vermindert sich sehr schnell. Bei einem Zusatz von 0,5 g pro Liter werden Bac. coli, Bac. pyocyaneus und andere gewöhnliche Bakterien in 3 Stunden, Typhusbacillen schon in 2 Stunden abgetötet. Die sterilisierende Wirkung des Bicalcits erweist sich als viel stärker als diejenige der gleichen Mengen von Wasserstoffsuperoxydlösungen des Handels. Sie ist weit größer als die des Kalkes. Diese antiseptische Wirksamkeit dürfte dem Wasserstoffsuperoxyd in statu nascendi zuzuschreiben sein. Die unangenehmen organoleptischen Eigenschaften (Geruch, Farbe) stark verunreinigter Wässer werden durch das beschriebene Verfahren bedeutend behoben. Abgesehen vom Wasserstoffsuperoxyd, welches übrigens vollständig zersetzt wird, enthält ein so behandeltes Wasser keinerlei schädliche oder gesundheitlich bedenkliche Stoffe. In weichen Wässern findet eine geringe Zunahme, in harten dagegen eine leichte Abnahme an Calciumkarbonat durch die Behandlung mit Bicalcit statt. In Berührung mit dem Bicalcit kann ein Wasser sehr lange Zeit steril gehalten werden; vor jedem Gebrauche genügt es, die gewünschte Menge über Braunstein zu filtrieren.

C. A. Neufeld.

F. Marboutin: Die Überwachung der Quellen und die Filtration der zur Versorgung der Städte bestimmten Wässer. (Revue d'Hygiène 1904, **26**, 57.) — Verf. fordert die Untersuchung des Trinkwassers von der Quelle an bis zum Eintritt in das Rohrnetz. Das Wasser soll täglich an der Quelle auf Klarheit, Farbe, Temperatur, Änderungen der Ausflußmenge geprüft werden; ferner sind Härte, Gehalt an organischer Substanz, Chlor, Salpeter- und Salpetriger Säure, Ammoniak, organischem Stickstoff, Änderungen der Zusammensetzung (elektrische Leitfähigkeit) zu bestimmen und womöglich der Bakteriengehalt, insbesondere B. coli,

festzustellen. — Die Überwachung der Sammelbecken besteht in der Berücksichtigung aller durch Oberflächenwasser möglichen Verunreinigungen und schließt in sich eine sorgfältige, von den Ärzten zu bewirkende Beobachtung der in der Umgebung auftretenden epidemischen Krankheiten und deren sofortige Anzeige. — Bei filtriertem Wasser muß die Prüfung feststellen, ob schädliche Stoffe durch die Filtration zurückgehalten sind. Leider gibt es kein unbedingt sicheres Verfahren, das die Feststellung in genügend kurzer Zeit erlaubt, wenn auch Trübung und Farbe und die chemische Analyse in den meisten Fällen nützliche Fingerzeige geben. Die bakteriologische Prüfung läßt eine Verunreinigung zu spät erkennen, doch ist nach dem Cambier'schen Verfahren B. coli innerhalb 24 Stunden aufzufinden. *G. Sonntag.*

M. Kaiser: Über die Bedeutung des Bacterium coli im Brunnenwasser. (Arch. Hyg. 1905, **52**, 121—150.) — Verf. hat die schon oft erörterte Frage: Kommt Bacterium coli in jedem Brunnenwasser vor und ist es ein Indikator für Fäkalverunreinigung? nochmals einer experimentellen Prüfung unterworfen. Er untersuchte das Wasser von 50 Brunnen mit Hilfe eines Anreicherungsverfahrens mit Heuinfus unter Verwendung von 1 l Wasser. Das Heuinfus wird in folgender Weise hergestellt: 5 l Leitungswasser werden zum Sieden erhitzt und damit 600 g Heu übergossen. Man läßt das Heu ganz vom Wasser bedeckt 15 Minuten ziehen, gießt und preßt ab, ergänzt das Filtrat zu 5 Litern, filtriert es, sterilisiert es eine Stunde im Autoklaven und läßt es noch ein bis zwei Tage in der Kälte stehen. Eine abermalige Filtration mit folgendem Erhitzen im Dampftopf ergibt eine klare, dunkelbraune, sauer reagierende Flüssigkeit. Zu diesem Infus wurde soviel des zu prüfenden Wassers gegeben, daß ein 3%-iges Infus entstand. In diesem Infus vermehrte sich Bacterium coli sehr stark, während andere Arten meist unterdrückt wurden. Verf. fand mit diesem Anreicherungsverfahren, daß von den untersuchten Brunnenwässern 22% typisches Bacterium coli, 30% anderweitige Bakterien der Koligruppe, 48% keine koliartigen Bakterien enthielten. Es ist also die Anschauung, Bacterium coli sei ein ständiger Bewohner des Brunnenwassers, ein Irrtum. Nach der Keimzahl der Wässer geordnet, ergab sich, daß von Wässern mit über 200 Bakterien in 1 ccm 90,9%, mit 50 bis 200 Bakterien 66,6% und mit weniger als 50 Bakterien 26,9% Bacterium coli oder koliartige Bakterien enthalten waren. Durch örtliche Besichtigung ließ sich feststellen, daß einwandfreie Brunnen nur in 30,7% verdächtige in 80,9% Koli- und koliartige Bakterien enthielten. Doch waren vermutlich noch eine ganze Reihe der „einwandfreien“ Brunnen eigentlich zu den verdächtigen zu rechnen. Zieht man nur das Vorkommen des typischen Bacterium coli in Betracht, so war es in 22% aller untersuchten Wässer, in 15,3% der einwandfreien und in 33,3% der verdächtigen Brunnen enthalten. Verf. glaubt, daß man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Bacterium coli als Indikator für Fäkalverunreinigung betrachten darf. *A. Spieckermann.*

E. Nihoul und **L. van de Putte:** Einfluß der in den natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Extraktion der gerbenden Substanzen. (Ledermarkt, Collegium 1904, **17**. 28.) — Im Anschluß an frühere Arbeiten Nihoul's über die Verminderung der Ausbeute bei der Extraktion von Gerbmaterialien durch im Wasser vorhandene Erdalkalisalze (vergl. Ledermarkt, Collegium 1902, **15**, 80) wird von den Verff. an Hand eines umfangreichen Analysenmaterials gezeigt, daß sowohl die Chloride des Calciums, Natriums, Magnesiums, als auch die Sulfate dieser Metalle bei der Extraktion einen stark zerstörenden Einfluß auf die gerbende Substanz ausüben, und zwar die Sulfate im höheren Maße als die Chloride. Es wird gleichzeitig darauf hingewiesen, daß eine etwaige chemische Reinigung mittels Soda zwecklos sein würde, da, wie schon bemerkt, auch die Sulfate und Chloride des Natriums die Gerbstoffausbeute schädlich beeinflussen, und daß das

beste Mittel zur Verhütung eines Gerbstoffverlustes die Verwendung eines möglichst salzsarmen Wassers, z. B. Regenwassers, sei. Verff. sind der Ansicht, daß es sich bei diesen Vorgängen um Dissoziationserscheinungen handelt, weil die Salzwirkung dem Molekulargewicht proportional steige und weil sich auch die Anwesenheit von freier Schwefelsäure im fertigen Leder nur in dieser Weise erklären lasse. *A. Oelker.*

J. Hülsen: Notiz über den Gebrauch von Baryumhydrat an Stelle der Kalk-Sodamischung, welche gewöhnlich zum Weichmachen von Wasser angewendet wird. (Ledermarkt, Collegium 1904, **17**, 120; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 199.) — Unter Hinweis auf die Fesstellung Nihoul's und van de Putte's, daß die Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten in dem zur Extraktion von Gerbmaterialen dienenden Wasser die Gerbstoffausbeute erheblich vermindere, (vergl. das vorstehende Referat), empfiehlt Verf. zum Reinigen bezw. Weichmachen des Wassers Baryumhydrat, durch welches die gelösten Sulfate sowie Calcium- und Magnesiumbikarbonat ausgefällt werden, während Chlormagnesium unter Bildung von Magnesiumhydrat und Chlorbaryum zersetzt wird. *A. Oelker.*

J. Paessler: Über den Einfluß der in den natürlichen Wässern vorkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmaterialien. (Deutsche Gerber-Ztg. 1904, **47**, No. 66 u. 67.) — Untersuchungen, die Verf. in Gemeinschaft mit Appelius (Deutsche Gerber-Ztg. 1902, **45**, No. 88) über den Einfluß der Härte des Wassers auf die Ausnutzung verschiedener Gerbmaterialien angestellt hat, ergaben, daß die in den natürlichen Wässern gelösten Kalk- und Magnesiumsalze, welche die Härte derselben hervorrufen, keine wesentlichen Gerbstoffverluste bewirken. Im Gegensatz hierzu fanden Nihoul und Martinez (Ledermarkt, Collegium 1902, **15**, 80) bei der Extraktion von Eichenrinde, Scorzza rossa (Rinde der Aleppokiefer), Valonea und Sumach mit mehreren natürlichen Wässern von sehr hohem Härtegrad bedeutende Gerbstoffverluste. Ebenso ergaben auch Versuche, welche von Nihoul und van de Putte (vergl. das vorletzte Referat) mit Wässern von verschiedenen Gehalten an Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Natriumsulfat, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat bezüglich ihres Verhaltens gegenüber verschiedenen Gerbstoffmaterialien (Eichenrinde, Scorzza rossa, Sumach) ausgeführt wurden, Gerbstoffverluste, die in einigen Fällen bis zu 50% betrugen. — Mit Rücksicht auf die oben erwähnten widersprechenden Ergebnisse, wiederholte Verf. die letzteren Versuche Nihoul's und van de Putte's, indem er Eichenrinde, Fichtenrinde, Sumach, Trillo, und Myrobalanen mit 1%-igen Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium extrahierte. Er erhielt auch hier wiederum Zahlen, die mit den Ergebnissen der beiden genannten Autoren nicht im Einklang standen. Die Versuche zeigten, daß die betreffenden Salze bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Sumach und Myrobalanen entweder keine oder nur ganz minimale Gerbstoffverluste bewirkten, während bei Trillo in allen Fällen eine deutliche Gerbstoffabnahme, die bei chlormagnesiumhaltigem Wasser rund 10% betrug (auf 100 Teile Gerbstoff bezogen), zu verzeichnen war. Trotz dieser Ergebnisse ist Verf. der Ansicht, daß man zur Extraktion von Gerbmaterialien ein möglichst reines und weiches Wasser anwenden soll, weil nach seinen Beobachtungen die betreffenden Salze stark lösend auf eine Reihe von organischen Verbindungen (Nichtgerbstoffen) einwirken, sodaß das Verhältnis zwischen Gerbstoff und Nichtgerbstoff zu Ungunsten des ersteren verschoben werden kann. *A. Oelker.*

E. Fricke: Wasserentnahme aus tiefen Gewässern. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1167—1168.) — Die Schwierigkeit liegt darin, ein geschlossenes Gefäß bis auf den Boden eines tiefen Gewässers hinabzubefördern und es unten, wo ein Druck von oft 10 At. oder mehr auf dem Gefäße liegt, zu öffnen. Verf. benützte

mit Erfolg hierzu eine 2 l fassende Blechflasche; den Verschluß bildete ein durchlochter Gummipfropfen, durch dessen Öffnung in das Innere hinein eine zu einer Kapillare ausgezogene Glasröhre geschoben wurde. Durch Beschwerung mit einem Gewicht von etwa 30 Pfund wurde das Gefäß schnell nach unten befördert. In der dazu nötigen Zeit — etwa 1/2 Minute — können höchstens Tropfen aus den oberen Partien des Wassers durch die Kapillare eindringen. Um eine Zusammenpressung des Blechgefäßes durch den hohen Druck zu vermeiden, versieht man es am besten mit Eisenrippen. Nach etwa 10 Minuten war die Flasche etwa bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. *C. A. Neufeld.*

H. Büeler-de Florin: Über eine Farbenskala beim Arbeiten mit Nessler's Reagens. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1264.) — Zur Vermeidung der Herstellung einer Vergleichs-Farbenskala bei jedem Versuche hat Verf. eine bleibende Farbenskala aufzustellen versucht. Die beste lieferten die verschiedenen Verdünnungen einer Ferrinitratlösung. Zu ihrer Herstellung werden etwa 10 g Eisen (Nägel oder Schrauben) in einer Porzellanschale mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure + 50 ccm Wasser versetzt und auf 50—60° erwärmt. Nach 1—2 Stunden verdünnt man auf 250 ccm und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. 10 ccm von dieser Lösung verdünnt man auf 500 ccm, davon verdünnt man je 0,1 ccm, 10,0 ccm, 17,0 ccm, 22,0 ccm u. s. w. auf 50 ccm mit Wasser in Nessler-Cylinderchen, wodurch man eine Farbenskala erhält, die mit der durch Nessler's Reagens und Ammoniaklösung erzeugten, nicht übel stimmt. Leider läßt die Haltbarkeit der Ferrinitratlösung (2,5 °/oo) zu wünschen übrig. Nach 4—5 Wochen muß sie erneuert werden. — Auch mit gefärbten Gläsern erhielt Verf. eine brauchbare Farbenskala. Blaßrotbraune Glasscheibchen von 40—50 mm im Quadrat und einer Dicke von 2,5 mm gelangten zum Vergleich. Die Versuchsanordnung ist aus der dem Originale beigefügten Skizze ersichtlich. *C. A. Neufeld.*

A. Gawalowski: Unzulässigkeit der Seifentitration stark eisenhaltiger Brunnenwässer. (Zeitschr. analyt. Chem. 1904, **43**, 533—536.) — **Ferrosulfat** (ebenso auch Ferrokarbonat in kohlensaurem Wasser gelöst) gibt mit Seifenlösung einen starken, anfangs weißlich-gelben lehmigen Niederschlag, welcher sich rasch nachbräunt. Ferrisulfat und Ferrichlorid geben mit der Seifenlösung einen sofort ockerroten, starken Niederschlag von Eisenseife, und zwar wahrscheinlich — entgegen der bisherigen Annahme, daß Eisenseifen dreibasisch sind — einer zweibasischen Seife, indem das Eisen in dem Wasser als $(FeO_2)_2 + (OH)_2$, bezw. $[FeO(OH)]_2$ aktiv zu denken ist. Verf. beschreibt nun ein Wasser, welches u. a. in 10000 Teilen 0,360 g Eisenoxydul, 1,279 g Calciumoxyd und 1,621 g Magnesiumoxyd enthielt. Die deutsche Härte dieses Wassers, aus dem CaO und MgO berechnet, würde 36° entsprechen. Berechnet man aber für das vorhandene FeO nach dem Vorausgeschickten CaO und zwar 3,6 FeO (für 100000) = 2,8 CaO, und das FeO als zweibasische Seife angenommen, demnach $2,8 \times 2 = 5,6$, so würde die scheinbar temporäre Härte $= 36 + 5,6 = 41,6°$ sein. — Auch die vorherige Entfernung des Eisens mit rotem Blutlaugensalz führt zu keinem befriedigenden Ergebnis. Neutralisiert man nämlich ein mit Seifenlösung zu titrierendes Wasser vorher mit soviel Normal-Schwefelsäure oder -Salzsäure, als für die gefundene ganz gebundene Kohlensäure notwendig ist, setzt dann Kaliumferricyanid zu, schüttelt, läßt 1/2—1 Tag stehen, filtriert und verwendet einen aliquoten Teil zu einer Härtetitration, so findet man annähernd die wahrscheinlichste Härtegradzahl derartigen eisenreichen Wassers, welche aber immer noch lange nicht mit der gewichtsanalytisch ermittelten Härte, wenigstens praktisch befriedigend, übereinstimmt. Aus allem ergibt sich, daß die Seifentitration eines stark eisenhaltigen Wassers untunlich ist, und immer nur die Härte aus dem gewichtsanalytisch ermittelten Kalk- und Magnesia-Gehalt berechnet werden kann. *C. A. Neufeld.*

P. N. Raikow: Methode zur gleichzeitigen Erkennung von Salpetersäure und Salpetriger Säure nebeneinander und ihrer annähernd quantitativen Bestimmung vermittels Diphenylamin. (Österr. Chem.-Ztg. 1904, **7**, 557—561.) — Die Methode beruht auf dem ungleichen Verhalten der Nitrate und Nitrite gegen Diphenylamin, sowohl in schwefelsaurer, als auch in phosphorsaurer Lösung. Um diesen Unterschied deutlich zu erkennen, wird die Prüfung auf folgende Weise vorgenommen: Man löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,2 g reines Diphenylamin in 100 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure (Spez. Gew. 1,78). Von der Lösung bringt man mit einer Pipette 0,5 ccm in eine kleine Porzellanschale mit flachem Boden, und zwar nahe am Rande der Schale, damit die Lösung nicht weit zerfließt. Darauf tropft man aus einer kleinen Pipette einen Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit so nahe am Rande der Diphenylaminlösung, daß der Tropfen eben von selbst in die Diphenylaminlösung fließt. Die Erscheinungen, welche man dabei im Gemische beobachtet, wenn die zu prüfende Flüssigkeit Nitrate oder Nitrite oder beide zusammen enthält, sind weiter an Beispielen mitgeteilt, welche in der Arbeit selbst nachgelesen werden müssen. Bei den Nitraten verschwinden die erzielten blauen Färbungen, und zwar bei den konzentrierten Lösungen (bis etwa $^1/_{500}$ N.-Kaliumnitrat), indem sie vorübergehend in andere Farben (braun, gelb etc.) übergehen unter schließlicher Bildung eines kaffeebraunen Niederschlages. Bei den verdünnteren Lösungen dagegen findet kein Farbenumschlag statt, sondern die blaue Färbung beginnt nach Erreichung des Intensitätsmaximums abzunehmen und verschwindet schließlich. Bei den Nitriten entsteht die Färbung gleichzeitig mit dem Vermischen der Diphenylaminlösung, und zwar unabhängig von dem Verdünnungsgrade der Nitritlösung. Die konzentrierten Lösungen geben dunkelblaue Färbung; dagegen geben die verdünnten Lösungen in dem ersten Momente eine blauviolette, unter Umständen eine violette Färbung, die sofort hellblau wird und, je nach der Konzentration der Nitritlösung, in langer oder kurzer Zeit erlischt. Das Diphenylamin ist etwa fünfmal empfindlicher gegen Salpetrige Säure als gegen Salpetersäure. — Jedenfalls lassen sich vermittels einer Schwefelsäurelösung von Diphenylamin in einer nicht konzentrierten wässerigen Lösung Nitrate und Nitrite gleichzeitig nebeneinander erkennen. Die kleinste Menge Kaliumnitrat, welche in $^1/_{30}$ ccm Lösung so noch erkennbar ist, beträgt etwa 0,0003 mg. Die entsprechende Menge Natriumnitrat ist etwa 0,00005 mg. Was nun die Lösung des Diphenylamins in anderen Säuren anbelangt, so fand Verf., daß sowohl Nitrate wie Nitrite und wenig konzentrierte Salpetersäure nicht mit Diphenylamin reagieren, wenn es in Essigsäure oder Ameisensäure aufgelöst ist. Dagegen reagiert konzentrierte Salpetersäure sogleich. Nitrite verhalten sich gegen eine Phosphorsäurelösung von Diphenylamin nicht wesentlich verschieden, als gegen entsprechende Schwefelsäurelösung. Dagegen verhalten sich die Nitrate gegen eine solche Phosphorsäurelösung ganz besonders, was eine scharfe gleichzeitige Erkennung von Nitriten (in kleiner oder großer Menge) neben Nitraten (in großer Menge) ermöglicht. Die kleinste Menge Natriumnitrit, in $^1/_{30}$ ccm Lösung enthalten, welche vermittels einer Phosphorsäurelösung von Diphenylamin noch erkennbar ist, beträgt etwa 0,00006 mg, während die entsprechende Menge Kaliumnitrat nur etwa 2,5 mg ausmacht. — Die beschriebenen Verfahren sollen auch zur annähernd quantitativen Bestimmung von Nitriten und Nitraten dienen können, und zwar, indem man die untersuchte Flüssigkeit soweit mit bekannter Menge destillierten Wassers versetzt, daß man unter den angegebenen Bedingungen ihre „äußerste Verdünnungsgrenze" ermittelt.

C. A. Neufeld.

A. F. Dokutschajew: Vergleich einiger Methoden zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure in Wasser. (Russki Wratsch 1904, **3**, 26.) — Auf Grund einer Reihe paralleler Salpetersäurebestimmungen im Wasser

nach den Methoden von Marx-Trommsdorf, Schulze-Tiemann, Grandval-Lajoux, Kostjamin und Noll kommt Verf. zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Da die Methode von Schulze-Tiemann unabhängig von der Beschaffenheit und den zufälligen Beimengungen zum Wasser beständig genaue Resultate liefert, ist sie als die beste zu bezeichnen, die auch für den Analytiker, bei Beobachtung aller angegebenen Vorsichtsmaßregeln, ungefährlich ist. Diese Methode erfordert aber eine Laboratoriumseinrichtung und Übung in der chemischen Laboratoriumstechnik. 2. Den wirklichen sehr nahekommende Werte liefert die Methode von Noll. Aber wie überhaupt bei den kolorimetrischen Methoden, so hängt auch bei der Noll'schen die Genauigkeit der Ergebnisse von der Stärke und der Gleichmäßigkeit der Beleuchtung und hauptsächlich vom Unterscheidungsvermögen des Untersuchers für Farbennuancen ab. Die bei der Anwendung dieser Methode störenden Umstände, nämlich die Anwesenheit von Eisen, großer Mengen frischen Harnes und von Pepton in dem zu untersuchenden Wasser können kaum als Hindernis bei Anwendung der Methode angesehen werden, da das Eisen leicht durch Kochen entfernt werden kann, und die beiden übrigen Beimengungen nur in Ausnahmefällen in solchen Mengen vorkommen, daß sie die Bestimmung stören können. In Hinsicht der Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung und der genügend genauen Ergebnisse kann die Noll'sche Methode gleich nach der von Schulze-Tiemann genannt werden. 3. Die in Frankreich sehr verbreitete Methode von Grandval-Lajoux kann mit Erfolg nur bei der Untersuchung von reinen Wässern angewendet werden, da die im Wasser am häufigsten vorkommenden Beimengungen — Eisen, Chloride, organische Substanzen (hauptsächlich Harn) — die Anwendung dieser Methode nicht zulassen. 4. Die Methode von Kostjamin ist in der vom Autor angegebenen Art überhaupt nicht anwendbar. 5. Die Mängel der Methode von Marx-Trommsdorf bestehen hauptsächlich in der Unbeständigkeit der Ergebnisse. Diese Methode ist schon längst von A. Schtscherbakow ausführlich nach Gebühr kritisiert worden und sie erhält sich solange in der Methodik der Wasseruntersuchung nur wegen ihrer einfachen Ausführbarkeit. *A. Rammul.*

N. A. Orlow: Brom- und Jodnachweis in fließenden Wässern. (Pharm. Journ. 1903, **42**, 1778—1779.) — Anstatt nach Fehling Silbernitrat zu verwenden, rät Verf. zwecks Nachweises geringer Mengen von Brom und Jod in Mineralwässern zum zu untersuchenden Wasser frischgefälltes Chorsilber zuzufügen und einige Zeit in einer, eine bedeutende Wassermenge enthaltenden Flasche zu schütteln. Hierbei treten Brom und Jod mit Silber in Verbindung, und können leicht nachgewiesen werden, nachdem man ihre Silberverbindungen in lösliche Natrium- oder Kaliumverbindungen überführt. Zum Nachweise von Brom und Jod bei der Quelle selbst schlägt Verf. folgende einfache Methode vor: Chlorsilber wird in einem aus doppelter Schicht von Schleicher's gehärteten Filtern bestehenden Paketchen an einer Schnur etwa 1/2 Stunde im fließenden Wasser gehalten und darauf auf Brom und Jod untersucht. *A. Rammul.*

H. Clauditz: Ein Beitrag zur quantitativen bakteriologischen Wasseruntersuchung. (Hyg. Rundschau 1904, **14**, 665—670.) — Verf. hat die Angaben von Ruata (Z. 1904, **7**, 371) nachgeprüft. Er hat zwar wie dieser bei stärkerer Verdünnung der untersuchten Wasserproben höhere Keimzahlen gefunden als bei geringerer, doch waren die Differenzen nie so stark wie bei den Versuchen Ruata's. Die Verdünnung muß sich nach der Art des Wassers richten. Verf. erhielt die höchste Keimzahl auf Platten, die nach fünfzehn Tagen mit der Lupe gezählt werden konnten. Für die Praxis genügt nach seiner Ansicht eine Zeit von vier Tagen, wobei in geeigneten Fällen die mikroskopische Auszählung der Platten vorzuziehen ist.

A. Spieckermann.

A. B. Chauveau: Elektrizitätsverlust in Luft in der Nähe von Mineralquellen. (Compt. rend. 1904, **139**, 513—533; Chem. Centrbl. 1904, II, 1276.)

Patente.

Moll & Co. in Frankfurt a. M.: Anstrichmasse für das Innere von Dampfkesseln behufs Verhinderung von Kesselsteinbildung. D.R.P. 161058 vom 6. August 1904. (Patentbl. 1905, **26**, 1138.) — Zur Verhütung der Bildung und des Ansetzens von Kesselstein werden die Innenwände der Kessel mit einem Anstrich versehen, welcher aus einer Mischung von Graphit, Teeröl und Asphalt besteht. Um die Masse in gleichmäßig dünner Schicht auf die Kesselwandungen auftragen zu können, verdünnt man sie mit Tetrachlorkohlenstoff. *A. Oelker.*

Gebrauchsgegenstände.

Gummiwaren.

C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten: Über Abbau und Konstitution des Parakautschuks. (Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1905, **38**, 1195—1203.) — Die weitere Untersuchung über den Abbau des Parakautschuks durch Ozon ergab, daß durch Zerlegung des primär entstehenden Ozonides $C_{10}H_{16}O_6$ nur Lävulinaldehyd, bezw. Lävulinsäure entsteht. Der Kautschuk-Kohlenwasserstoff muß demnach aus einem Kohlenstoffring und nicht, wie bisher angenommen wurde, aus einer offenen Kohlenstoffkette bestehen, und zwar gehört er der Gruppe der hydrierten Achtringe an. Dem Parakautschuk kommt die Strukturformel

$$\begin{pmatrix} CH_3\,.\,\ddot{C}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\ddot{C}H \\ H\ddot{C}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\ddot{C}\,.\,CH_3 \end{pmatrix}x$$

zu; die Größe der Molekel ist noch nicht bestimmt. — Die vorliegende Untersuchung gestattet auch einen interessanten Einblick in die pflanzenphysiologische Entstehung des Parakautschuks. Es läßt sich daraus ersehen, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Vielfaches des Pentadiënylrestes C_5H_8 ist, ähnlich wie Cellulose und Stärke Multi-Anhydride des Traubenzuckers sind. Die Annahme, nach der die Zuckerarten in der Pflanze die Quelle für die anderen chemischen Produkte bilden, scheint hierdurch eine neue Stütze zu erhalten, indem sich auch der Kautschuk als Umwandlungsprodukt der Zuckerarten darstellt. Diese, vielleicht vorwiegend die Pentosen, werden zu dem Rest C_5H_8 reduziert und dieser kondensiert sich in statu nascendi zu dem Komplex $(C_{10}H_{16})x$. Verf. vermutet weiter, daß sämtliche Terpenkörper in dieser Weise pflanzenphysiologisch mit den Zuckerarten zusammenhängen und ihre Entstehung daraus als Reduktionsprodukte dem Pentadiënyl verdanken, wobei die Kautschukkohlenwasserstoffe vielleicht Zwischenglieder und die Terpenkörper Sprengungsstücke der ersteren sind. *C. Mai.*

Rudolf Ditmar: Die Zusammensetzung des Latex verschiedener Kautschukpflanzen mit Rücksicht auf die Bildung des Kautschuks in der Pflanze. (Ein Beitrag zur Kautschuksynthese.) (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 901—903 und 928—930.) — Die Zusammensetzung des Latex in den Milchröhren ist bei der gleichen Sorte je nach der Höhe vom Boden, dem Alter der Pflanze, Jahreszeit, Bodenbeschaffenheit und dem Klima verschieden. Sie wechselt auch für verschiedene Sorten unter den gleichen Lebensbedingungen. Im allgemeinen finden sich im Latex: Kautschuk, Eiweiß, Harze, ätherische und fette Öle, Albane, Kohlenhydrate, Wachs, Alkaloide, Säuren, Mineralstoffe und Wasser. Der Latex dient zur Ernährung der Pflanze und zum Schutze gegen Verletzungen. Der Kautschuk ist in Form kleiner Kügelchen im Serum emulgiert, die auf verschiedene Weise koagulieren; er entsteht aus Kohlenhydraten und zerfällt wahrscheinlich wieder in solche. *C. Mai.*

S. Axelrod: Über Löslichkeit verchiedener Kautschuksorten in Benzin. (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 1053—1056.) — Die Löslichkeit von 15 Kautschuksorten wurde in der Weise bestimmt, daß eine gewogene Menge der Probe in Benzin vom spez. Gewicht 0,6898 und Siedepunkt 60—120° bei gewöhnlicher Tem-

peratur gelöst und in einem in Abbildung vorgeführten Viskosimeter die Zähigkeit der Lösung bestimmt wurde. Die Ausflußzeit wurde in Sekunden abgelesen und die gefundene Zahl durch die vorher für 100 ccm Benzin mit 4,5 Sekunden bestimmte Ausflußzeit dividiert. Die so gefundene Zahl wurde Ausfluß- oder Viskositätsgrad der Lösung genannt. Wie aus den in drei Tabellen zusammengestellten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, sind nicht alle Kautschuksorten zur Herstellung von Lösungen geeignet und man kann z. B. mit billigeren Sorten, wie Borneo I, Sierra Leone u. s. w. Lösungen von der gleichen Beschaffenheit herstellen, als mit Bolivian Para. Die harzreichsten Sorten sind zur Herstellung von Lösungen ungeeignet; nur feste Harze enthaltende Kautschuklösungen bilden eine Ausnahme. Ob die Konsistenz mit der wahren Klebkraft der Lösung Hand in Hand geht, ist zweifelhaft. Die Kautschukharze und namentlich deren feste Bestandteile, werden von Benzin so gut wie gar nicht gelöst; sie erhöhen deshalb den Viskositätsgrad der Lösungen. Durch Vergleich des Viskositätsgrades einer gegebenen, entharzten Kautschuksorte mit demjenigen einer Para fine hard cure-Lösung wird es möglich sein, ihre Verwendbarkeit zur Herstellung von Lösungen zu bestimmen. Die Bestimmung des Viskositätsgrades von Kautschuklösungen ist ein Mittel zur Qualitätsbestimmung des darin enthaltenen Kautschuks. *C. Mai.*

Rudolf Ditmar: Der Schwefelkohlenstoff als Quellungsmittel für Kautschuk. (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 578—580 und 608—612.) — Aus den in einer Reihe von Kurven graphisch dargestellten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß die Quellungstendenz des Kautschuks für Schwefelkohlenstoff von seiner chemischen und physikalischen Zusammensetzung abhängig ist. Trockener Rohpara quillt schwerer als Reindimethyloktadiën $C_{10}H_{16}$ und viel leichter als trockener, entharzter Para. Feuchter Rohpara bildet eine Emulsion, die nach kürzerer Zeit mehr Kautschuk enthält, als die gleiche Quellung des trockenen Rohpara, nach längerer Zeit dagegen schwerer, oder überhaupt nicht weiter abquillt. Verschiedene Kautschuksorten sind je nach ihrer Polymerisationsstufe verschieden quellbar. Je mehr Harz ein Kautschuk enthält, desto leichter quillt er. Geringer Sauerstoffgehalt beeinflußt die Quellungstendenz nicht stark. Bewegung des Quellungsmittels erhöht die Turgeszenz bedeutend. Wärme begünstigt das Aufquellen, verzögert aber das Abquellen. Größere oder geringere Elastizität eines und desselben Kautschuks beeinflußt die Turgeszenzkurve nicht. Die Elastizität einer Kautschuksorte hängt, neben anderen Faktoren, wahrscheinlich vom Polymerisationsgrade des Dimethyloktadiëns ab und zwar scheint eine stärker polymerisierte Sorte elastischer zu sein. *C. Mai.*

Rudolf Ditmar: Über Quellungsmittel für trockenen mastizierten Parakautschuk. (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 831—833.) — Bei Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist die Abquellungstendenz sehr groß und vollständig, bei Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Benzin mittel und unvollständig, bei Äther nur anfangs und sehr unvollständig. — Für die Bewertung eines Quellungsmittels kommt neben der Abquellungstendenz in erster Linie die Turgeszenz und das Aussehen der Abquellung in Betracht; nur alle diese Faktoren zusammen geben ein richtiges Bild vom Werte des Quellungsmittels. *C. Mai.*

Rudolf Ditmar: Die kolloidisierende Wirkung des Kautschuks auf Selen. (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 766—767.) — 70 g gut mastizierter Parakautschuk wurden mit 11,5 g amorphem, glasigem, feinpulverisiertem, schwarzem Selen mastiziert, wobei kolloidale Influenz eintrat, die sich an der dunkelroten bis tief rotbraunen Farbe zu erkennen gab, die der Kautschuk annahm. Der Kautschuk zeigt also direkt kolloidisierende Wirkung, wodurch Weber's bisher unbewiesene Anschauung, daß auch der Schwefel im vulkanisierten Kautschuk in kolloidaler Form vorhanden

ist, eine neue Stütze gewinnt, wofür übrigens weiter auch die große Elastizität des vulkanisierten Kautschuks spricht. — Der Kautschuk läßt sich mit Selen dagegen durch Erhitzen nicht vulkanisieren, obwohl dieses dem Schwefel so nahesteht. Das genannte Präparat mit 16,2 % Selen schmilzt schon bei 80° nach 3 Stunden, ohne daß Vulkanisationswirkung zu bemerken ist. Interessant ist dieser niedrige Schmelzpunkt, während Selen und Kautschuk für sich einen bedeutend höheren Schmelzpunkt haben. Diese Herabsetzung des Schmelzpunktes deutet ebenfalls auf eine kolloidale Verbindung zwischen Selen und Kautschuk. — Geringe Vulkanisationsstörungen konnten wahrgenommen werden, als das 16,42 %-ige Selenkautschukpräparat einem plötzlichen Druck von 200 Atm. ausgesetzt wurde. *C. Mai.*

Rudolf Ditmar: Zur Chemie des Kautschuks. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 175—176.) — Verf. hat die von Riban angegebene Farbenreaktion mit Antimontrichlorid, die einzelne Terpene geben, auf den Kautschuk und die Fraktionen des Kautschukins ausgedehnt. Taucht man eine durch Berührung eines Antimontrichloridkrystalles mit einem glühenden Platindrahtöhr hergestellte Perle in die Isopren-, Dipenten-, Heven-, Diterpen- oder Polyterpenfraktion des Kautschuköles, so färbt sich die Perle sofort karneolrot. Taucht man die Perle in eine konzentrierte Polyprenchloroformlösung, so wird sie zunächst milchig trüb und erst bei vorsichtiger Annäherung an eine Flamme schön karneolrot. Verf. schließt daraus, daß der Kautschuk kein aromatisches Terpen ist, sondern ein labiles, hochpolymerisiertes Zwischenprodukt zwischen einem ungesättigten Kohlenwasserstoff und den aromatischen Terpenen. Als Kolloid besitzt er kein festes Molekulargewicht, das abhängig ist von der jeweiligen Polymerisationsstufe des Kautschukkohlenwasserstoffes und diese wechselt wieder mit den physikalischen Bedingungen, Temperatur, Druck u. s. w. — Es wurde ferner festgestellt, daß Kautschuk in Äther löslich ist; von der angewandten Menge Rohpara, die in geeigneter Weise mit Aceton und Essigäther vorbehandelt war, gingen nach fünftägiger Extraktion im Soxhlet-Apparat 5,21 % in den Äther über. Die ätherische Lösung ist klar, leicht filtrierbar und scheidet beim Abdestillieren den Kautschuk als weißes Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ ab Da die mit Aceton extrahierten Harze des Rohpara nach vollkommener Trocknung nicht mehr vollständig acetonlöslich sind und auch Essigester Harze aus dem Rohpara löst, die mit Aceton nicht ausziehbar sind, wird die Analyse des Rohpara nach den bekannten Verfahren fraglich. Jedenfalls kann man nicht mehr von einer Analyse des Rohpara, sondern höchstens von einer Wertbestimmung des Para sprechen. Die Kautschukharze scheinen den gleichen Polymerisationsgesetzen zu unterliegen, wie das Polypren, bei dem die Löslichkeit je nach dem Polymerisationsgrade im gleichen Lösungsmittel sehr schwankt. Die Ätherlöslichkeit des Kautschuks kann nicht mit als Beweis für die Nichtpräexistenz des Kautschuks im Latex gelten. Die Latices der verschiedenen Kautschukpflanzen zeigen unter sich große Verschiedenheiten. *C. Mai.*

A. Tschirch und **O. Müller:** Über die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea. (Arch. Pharm. 1905, **243**, 114—132.) — Da sich die Zahl der aus der Guttapercha isolierten Körper häuft, wurde eine neue Terminologie eingeführt und die Bezeichnungen Gutta, Fluavil, Alban, Albanan nur als Gruppenbezeichnung beibehalten. Die einzelnen Korper der gleichen Gruppe werden als α, β, γ u. s. w. unterschieden. Der Körper mit dem höchsten Schmelzpunkt wird z. B. als α-Alban, der mit dem nächst niedrigeren als β-Alban bezeichnet. Die Herkunft wird durch ein Präfix unterschieden, z. B. Guin-Alban aus Guinea-Guttapercha, Sum-Alban aus Sumatra-Guttapercha. — Aus einer Probe Neu-Guinea-Guttapercha wurden isoliert: α-Guinafluavil, gelbes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 83° und der Formel $C_{22}H_{36}O$. β-Guinafluavil vom Schmelzpunkt 78° und der Formel $C_{15}H_{24}O$. α-Guinalban, seidenglänzende farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, $C_{42}H_{70}O$. β-Guin-

alban, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 136°, $C_{22}H_{32}O$. γ-Guinalban, Sphaerite vom Schmelzpunkt 111°, $C_{22}H_{32}O$. Guinalbanan $C_{48}H_{88}O$. Guinagutta $C_{10}H_{16}$, in kleinen, gekrümmten Nadeln krystallisierend. *C. Mai.*

A. Tschirch und **O. Müller:** Über die Albane und das Fluavil der Sumatra-Guttapercha. (Arch. Pharm. 1905, **243**, 133—140.) — Aus der Sumatra-Guttapercha wurden isoliert: α-Sumalban $C_{60}H_{80}O_3$ vom Schmelzpunkt 228°. β-Sumalban $C_{30}H_{44}O_2$, Schmelzpunkt 152°. γ-Sumalban $C_{30}H_{44}O_2$, Schmelzpunkt 142°. Sämtliche Albane geben bei der Hydrolyse Zimtsäure und charakteristische Resinole. *C. Mai.*

A. Tschirch und **O. Müller:** Über die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika. (Arch. Pharm. 1905, **243**, 141—146.) — Aus Mikindani-Kautschuk wurden isoliert: α-Danialban $C_6H_{12}O$, Schmelzpunkt 178°. β-Danialban $C_{30}H_{48}O$, Schmelzpunkt 149°. Die Danialbane ähneln in ihren Reaktionen sehr dem Phytosterin und geben zum Unterschied von den Guttaperchaalbanen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali keine Zimtsäure. *C. Mai.*

Carl O. Weber: Über den Vulkanisations-Koeffizienten. (Gummi-Ztg. 1904, **19**, 83—84.) — Nach Ansicht des Verf.'s ist es gleichgültig, wie der Vulkanisationskoeffizient berechnet wird, da er nur das Verhältnis von Schwefel zu Reinkautschuk angeben soll, doch ist die einmal eingeführte Berechnungsweise dann immer beizubehalten. Der Vulkanisationskoeffizient ist keine Analysenzahl, sondern eine Interpretationszahl; seine Berechnung als Prozente Schwefel auf 100 °/o Reinkautschuk nach Esch ist derjenigen als Schwefel in 100 °/o des vulkanisierten Reinkautschuks nach Alexander und Frank bei weitem vorzuziehen. *C. Mai.*

Carl O. Weber: Die Funktion der Bleiglätte in der Vulkanisation. (Gummi-Ztg. 1904, **19**, 272—276.) — Verf. stellte seinerzeit die Hypothese auf, daß die Bleiglätte beim Vulkanisieren die Rolle eines Schwefelüberträgers spiele, d. h., daß die Anwesenheit der Bleiglätte in den Kautschukmischungen auf die Addition des Schwefels an den Kautschuk fördernd einwirkt, vermutlich infolge Bildung von Bleipolysulfiden. Dieser Hypothese hatte Schultze eine andere entgegengestellt, daß nämlich die Bleiglätte einerseits als Wärmeüberträger, andererseits in der Weise vulkanisationsbefördernd wirkt, daß das basische Bleioxyd mit den Harzsubstanzen des Kautschuks sich zu Bleiseifen verbinde, die bedeutend höher schmelzen, als die freien Harze selbst, die besonders bei höherer Temperatur auf den Kautschuk in der Art von Lösungsmitteln einwirken, ihn also stark erweichen und auf diese Weise seine Vulkanisation verzögern oder ganz verhindern. Demgegenüber hält Verf. seine Theorie aufrecht, die er hauptsächlich darauf stützt, daß ganz ohne Ausnahme Vulkanisation in einer bleiglättenhaltigen Mischung erst nach vorangegangener Bildung von Bleisulfid eintritt; bleibt letztere aus, was in vielen Fällen vorkommen kann, so findet auch keine Vulkanisation statt. *C. Mai.*

Carl Otto Weber: Über seine Dinitromethode. (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 395.) — In einem Privatbrief spricht sich der Verf. über sein eigenes Dinitroverfahren der Kautschukbestimmung (**Z.** 1903, **6**, 512) dahin aus, daß es ebensowenig wie das Verfahren nach Harries (**Z.** 1903, **6**, 513) mit Sicherheit in allen Fällen angewendet werden kann, auch nicht bei der Bestimmung des Vulkanisationskoeffizienten. Bei einer Reihe von Versuchen in letzterer Hinsicht wurden Zahlen erhalten, die nur etwa die Hälfte des nach anderen Verfahren ermittelten Vulkanisationskoeffizienten betrugen, sodaß anscheinend das Stickstoffdioxydadditionsprodukt nur die Hälfte des Vulkanisationsschwefels vulkanisierten Kautschuks enthält. *C. Mai.*

Pontio: Nachweis und Bestimmung der bituminösen Substanzen in der Guttapercha. (Ann. Chim. analyt. 1905, **10**, 57—58.) — Nachdem die

Probe zur Bestimmung der Harze mit absolutem Alkohol digeriert war, wird sie 12 Stunden lang entweder in dem vom Verf. s. Z. (Z. 1903, **6**, 860 und 1904, **8**, 319) beschriebenen oder einem anderen Extraktionsapparat mit siedendem Äther behandelt; das Filter wird dann mit heißem Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Wenn die Probe Bitumen enthielt, so erhält man einen Rückstand, der die natürlichen Verunreinigungen der Guttapercha plus 62 % des zugesetzten Bitumens enthält. Darauf wird das Filter mit siedendem Schwefelkohlenstoff oder Toluol behandelt, wobei die vom Äther nicht gelösten 62 % Bitumen in Lösung gehen. Auf dem Filter bleiben die unlöslichen Substanzen und aus dem Gewichtsunterschied erfährt man die Menge des von Toluol oder Schwefelkohlenstoff gelösten Bitumens. $R = \frac{62 . b}{100} + m$, wobei R den Gesamtrückstand, b das Bitumen und m die unlöslichen Substanzen bedeuten. Nach der Digestion mit Schwefelkohlenstoff hat man die Gleichung: $\frac{62 . b}{100} = R - m$. Den Wert von b erfährt man aus der Gleichung: $62 : 100 = p : x$, wobei p das Gewicht des von Toluol oder Schwefelkohlenstoff gelösten Bitumens bedeutet. $x = b$. *C. Mai.*

Pierre Breuil: Anwendung des Mikroskopes zur Untersuchung des Kautschuks. (Compt. rend. 1905, **140**, 1142—1143.) — Die Mitteilung behandelt die Mikroskopie und die Herstellung von Mikrophotographien von Kautschuk bei durchgehendem und reflektiertem Licht. Es wurden Mischungen von Parakautschuk mit 5 % Schwefelblumen oder 10 % Antimonsulfid, vulkanisiert und unvulkanisiert, untersucht. Die unvulkanisierten Proben, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, gaben Verästelungen, ähnlich denen, die beim langsamen Verdunsten von Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten werden, während die vulkanisierten netzartige Häute ergaben. Weitere Versuche bezogen sich auf bei verschiedenen Temperaturen vulkanisierte Proben. *C. Mai.*

Paul Alexander: Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren. (Gummi-Ztg. 1905, **19**, 373—376.) *C. Mai.*

Patente.

Dr. Heinrich Spatz in Schöneberg und Horst Tiehsen in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzmittels. D.R.P. 160120 vom 10. Januar 1904 (Patentbl. 1905, **26**, 828). — Das Verfahren betrifft die Herstellung eines Kautschukersatzmittels durch Behandlung von fetten Ölen mit Schwefel und Chlorschwefel. Das nach diesem Verfahren hergestellte Produkt unterscheidet sich von den bisher bekannten Kautschukersatzmitteln, die mit Hülfe von Schwefel und Chlorschwefel hergestellt werden, dadurch, daß es elastischer ist und seine Elastizität länger beibehält. — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man in einem fetten Öle, namentlich Rizinusöl, Bernsteinkolophonium löst, mit einer verhältnismäßig geringen Menge Schwefel einige Zeit erhitzt und das geschwefelte Produkt nach dem Erhitzen mit Ozon behandelt. Alsdann wird die Masse mit Chlorschwefel in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Benzol, und unter Zusatz von Karbonaten, wie Calciumkarbonat behandelt. — Die Behandlung mit Chlorschwefel erfolgt vorteilhaft unter 0°. Nach dieser Behandlung wird das Produkt behufs Entfernung etwa vorhandener freier Salzsäure und des Chlorcalciums gewaschen, gepreßt und getrocknet. *A. Oelker.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Preußen. Stadtkreis Hagen. Polizeiverordnung, betr. den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln. Vom 9. Januar 1905. (Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 959.)

Auf Grund der §§ 5 und 6 des Gesetzes über die Polizeiverwaltung vom 11. März 1850 und der §§ 143 und 144 des Gesetzes über die allgemeine Landesverwaltung vom 30. Juli 1883 wird für den Stadtkreis Hagen mit Zustimmung des Gemeindevorstandes folgende Polizeiverordnung erlassen:

§ 1. Es ist verboten, Gemüse, Obst, sowie andere Nahrungs- und Genußmittel, die auf den Wochenmärkten oder in offenen Durchfahrten oder auf Höfen zum Verkauf feilgehalten werden, unmittelbar auf das Pflaster oder die Erde oder nur durch dazwischen gelegte Decken, Säcke, Laken oder dergleichen Unterlagen vom Boden getrennt, niederzulegen. Die Verkäufer sind vielmehr verpflichtet, ihre Waren entweder in Körben, Kisten oder dergl. unterzubringen oder auf Unterlagen aus Holz oder anderem undurchlässigen Material niederzulegen.

§ 2. Gemüse, Obst, Nahrungs- und Genußmittel aller Art, einschließlich Fisch, Wild und Geflügel, welche zum Verkauf vor den Verkaufsstellen auf Straßen und Bürgersteigen ausgelegt werden, müssen auf Gestellen, Tischen, Unterlagen von mindestens 1 m Höhe gelegt oder so aufgehängt werden, daß die tiefsten Teile mindestens 1 m vom Boden entfernt bleiben.

§ 3. Das Betasten der unverhüllt zum Verkauf ausliegenden Back- und Fleischwaren und anderen Genußmittel, welche zum Verzehren bereits fertiggestellt sind, seitens der Käufer ist untersagt und darf seitens der Verkäufer nicht geduldet werden.

§ 4. Wer in Ausübung eines Gewerbes ausgeschlachtete Tiere, Fische, Fleisch- und Backwaren oder sonstige Nahrungs- und Genußmittel auf öffentlichen Straßen oder Plätzen trägt oder fährt, ist verpflichtet, diese Gegenstände, sofern sie nicht in einem verschlossenen Wagen befördert werden, in reine weiße Tücher einzuhüllen, daß von den beförderten Gegenständen nichts zu sehen ist. Die Bestimmung im § 3 findet auch bezüglich der in vorstehender Weise beförderten Gegenstände entsprechende Anwendung.

§ 5. Das Ausstellen, Aushängen und Befördern der in den §§ 1, 2 und 4 bezeichneten Waren hat so zu geschehen, daß flüssige Abgänge nicht auf den Erdboden gelangen, auch müssen die zum Aufstellen und Befördern verwendeten Unterlagen, Körbe, Kisten, Gestelle, Mulden, Fuhrwerke und anderen Behältnisse in sauberem Zustande erhalten werden.

§ 6. Es ist verboten, in Verkaufsstellen und Lagerräumen, in welchen Nahrungs- und Genußmittel offen ausgestellt sind, Hunde mitzubringen. Der Verkäufer darf in solchen keinen Hund halten oder dulden.

§ 7. Wer solche Nahrungs- oder Genußmittel, welche nicht völlig trocken sind, oder eine auch nur teilweise feuchte oder fette oder überzuckerte Oberfläche besitzen, feilhält, darf bei ihrer Verpackung in Papier nur reines, unbeschmutztes, zu keinem Zwecke vorher gebrauchtes Papier verwenden. Verboten ist insbesondere die Verwendung beschriebenen Papiers (Schreibhefte) oder von Druckschriften (beispielsweise von Zeitungen).

§ 8. Für die Befolgung der in den §§ 1 bis 4 und 6 und 7 gegebenen Vorschriften ist sowohl der Verkäufer als auch dessen Angehörige, Gehilfen oder sonst Beauftragte verantwortlich.

§ 9. In jedem offenen Laden, in welchem die in § 1 genannten Waren feilgehalten werden, ist ein Abdruck dieser Polizeiverordnungen für jeden Käufer sichtbar auszuhängen.

§ 10. Zuwiderhandlungen gegen obige Bestimmungen werden mit Geldstrafe bis zu 30 M. oder im Unvermögensfalle mit entsprechender Haft bestraft. *K. v. Buchka.*

Milch und Käse.

Queensland. Gesetz, betr. den Verkehr mit Milch und Molkereiprodukten[1]). Vom 17. Dezember 1904. (Queensland Government Gazette No. 166; Veröff. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 908—909.)

Dieses Gesetz enthält Bestimmungen, betr. die Kontrolle von Molkereien und solchen Betrieben, in welchen Molkereiprodukte hergestellt werden, außerdem wird durch dieses Gesetz die Fabrikation, der Verkauf und die Ausfuhr von Molkereiprodukten geregelt. Es umfaßt 31 Paragraphen, aus welchen folgendes hervorzuheben ist:

Das Gesetz wird als „The Dairy Produce Act of 1904" bezeichnet und tritt mit dem 1. April 1905 in Kraft. Für die in dem Gesetz erwähnten besonderen Begriffe sind Erläuterungen gegeben. Z. B. „Pure milk" ist Vollmilch, ausgenommen ist solche Milch, welche weniger als 3% Butterfett oder 8,5% andere feste Bestandteile als Butterfett enthält und welche mit Konservierungsmitteln, sonstigen Chemikalien oder Farbstoffen irgendwelcher Art vermischt ist. „Separated milk" ist solche Milch, deren Rahm weggenommen ist und welche keine Konservierungs- und Färbemittel enthalten darf. „Cream" ist ein Bestandteil der Vollmilch, welchen man durch Centrifugieren oder auf irgend eine andere Weise erhält. „Condensed milk" ist Milch, welche kondensiert oder auf irgend eine Art konzentriert ist. „Butter-fat" ist das reine Fett der Milch.

[1]) Veröff. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes 1903, 27, 1341.

Für die Ausübung einer wirksamen Kontrolle werden vom Gouverneur Inspektoren und und Polizeibeamte ausgewählt. Zu Sachverständigen werden vom Minister nur solche Personen ernannt, welche befähigt sind, die analytischen, mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungen der für dieses Gesetz in Betracht kommenden Nahrungsmittel auszuführen. Jeder Inhaber einer Molkerei und eines Milchverkaufsladens hat innerhalb drei Monaten nach der Inbetriebnahme der zuständigen Behörde Anzeige zu erstatten. Die Beamten sind befugt, zu jeder angemessenen Zeit in Räume, in welchen Molkereiprodukte aufbewahrt, verkauft oder feilgehalten werden, einzutreten und Besichtigungen vorzunehmen, Proben von Molkereiprodukten zu entnehmen, sowie Packungen zu öffnen zum Zwecke der Untersuchung und Probeentnahme, wenn der Verdacht einer Verfälschung vorliegt. Die Beamten haben diese Proben einem Sachverständigen zu übermitteln, welcher seinerseits das Untersuchungsergebnis dem Inspektor auf einem vorgeschriebenen Formular mitteilt. Der Inspektor hat sofort durch eine Verfügung Abhilfe zu schaffen oder Vorkehrungen zu treffen, falls sich bei einer Besichtigung oder Untersuchung ergeben hat, daß das betreffende Molkereiprodukt, die Molkerei und das Milchgeschäft in nicht einwandfreiem Zustand sich befinden, daß die Milchbehälter, Maschinen und sonstige Geräte schmutzig und unbrauchbar sind, daß in der betreffenden Stallung irgend eine Krankheit ausgebrochen ist, daß die hier beschäftigten Personen mit einer ansteckenden Krankheit behaftet sind, daß das zu verwendende Wasser unrein und ungesund ist, und endlich daß die Kühlräume und Milchwagen, welche als Warenlager bezw. zur Beförderung der Molkereiprodukte dienen, in unsauberem Zustande sich befinden. Der Inspektor hat das Recht, ein Molkereiprodukt zu beanstanden, wenn es für den menschlichen Genuß unbrauchbar ist und den gesetzlichen Bestimmungen nicht entspricht. Über alle auf Grund dieses Gesetzes getroffenen Maßnahmen hat der Inspektor dem Minister sobald als möglich Bericht zu erstatten. Jedermann steht das Recht der Beschwerde bei der zuständigen Behörde zu. Jede Erkrankung in einem Viehstall, sowie jeder Verdachtsfall einer ansteckenden Erkrankung der mit Kühen beschäftigten Personen ist unverzüglich dem zuständigen Beamten mitzuteilen. Die von solchen Stallungen stammenden Molkereiprodukte müssen getrennt aufbewahrt werden und dürfen nicht mit denjenigen gesunder Stallungen vereinigt werden. Die mit ansteckenden Krankheiten behafteten Personen sind so gut wie möglich zu isolieren. Die Inhaber von Molkereien sowie die Milchhändler sind verpflichtet, dem Inspektor jede gewünschte Auskunft zu erteilen. Bezüglich der Reinhaltung der Molkereiräume und Lagerräume der Molkereiprodukte sind genaue Vorschriften gegeben, sie müssen vor allem gut zu reinigen und zu lüften sein. Schweineställe und Hühnerställle dürfen nur in bestimmten Abständen von der Molkerei sich befinden.

Vom Verkehr ausgeschlossen ist:

1. Jedes Molkereiprodukt, welches vom Inspektor beanstandet worden ist.
2. Milch und Rahm, welche für den menschlichen Genuß unbrauchbar sind.
3. Milch, welche von mit Krankheit behafteten Personen gemolken ist oder welche innerhalb sechs Tagen nach dem Abkalben abgemolken ist.
4. Milch, welche nicht Vollmilch ist, es sei denn, daß sie als solche bezeichnet ist und daß ihr Fettgehalt aus der Bezeichnung sich ergibt.
5. Milch, welche nicht Vollmilch ist, ausgenommen ist solche Milch, welche als Sondermilch verkauft und feilgehalten wird.
6. Jede kondensierte Milch, welche weniger als 9% Butterfett und 24% andere feste Bestandteile als Butterfett enthält. Ausgenommen ist kondensierte Milch, welche als kondensierte Sondermilch verkauft wird und als solche durch deutliche Schrift bezeichnet ist.
7. Jede Butter, welche weniger als 80% Butterfett oder mehr als 16% Wasser enthält.

Es dürfen nur solche Zusätze zu Molkereiprodukten gemacht werden, deren Verwendung nach „The Health Act of 1900“ gestattet ist. Die Ausfuhr von Molkereiprodukten unterliegt ebenfalls den Bestimmungen dieses Gesetzes. Die Butter soll bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur verfrachtet werden. Jede Übertretung dieses Gesetzes ist bestimmten Strafen unterworfen. Der Gouverneur ist berechtigt, noch Ergänzungsbestimmungen zu diesem Gesetze zu erlassen. *K. v. Buchka.*

Butter, Speisefette und Öle.

Rumänien. Runderlaß der General-Zolldirektion, betr. Verbot der Einfuhr von Kokosnußbutter. Vom 2. Juni 1905. (Nach Nachr. f. Hand. und Ind. 1905 No. 71 S. 8; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 889.)

Durch Runderlaß der General-Zolldirektion vom 2. Juni d. J. ist die Einfuhr von aus Kokosnüssen gewonnenen pflanzlichen Fetten (Kunstbutter), die im Handel unter den Bezeichnungen Palmin, Vegetalin, Cocotin, Nucolin, Porveol u. a. vorkommen, auf Grund des Art. 103 des Reglements für die gesundheitliche Überwachung der Nahrungsmittel und Getränke[1]) verboten worden. *K. v. Buchka.*

---

[1]) Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1896, **20**, 125.

Wein.

Deutsches Reich. Landesrechtliche Anordnungen, betr. die Überwachung der Kunstweinbereitung in den Brennereien. (Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, 29, 898.) — Der Reichskanzler (Reichsamt des Innern) hat in einem Rundschreiben an die Bundesregierungen vom 17. Dezember 1904[1]) darauf hingewiesen, daß nach richtiger Auslegung des § 3 Absatz 3 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 24. Mai 1901 (R.-G.-Bl. S. 175) Kunstwein aus Trestern, Rosinen und Korinthen nur in der Brennerei selbst, die ihn verarbeiten will, hergestellt werden darf und daß den Steuerbeamten zur Pflicht zu machen sei, nach Maßgabe der näheren Vorschläge eines vom Kaiserlichen Gesundheitsamte erstatteten Berichts vom 12. Juli 1904[1]) durch häufige und umfassende Revisionen möglichst im Zusammenwirken mit den Weinsachverständigen festzustellen, welche Mengen Tresterwein u. s. w. von der Brennerei hergestellt werden. Auch wird anheimgegeben, die Staatsanwaltschaften anzuweisen, bei der Auslegung des § 3 Abs. 3 des Weingesetzes den in dem Rundschreiben angegebenen Standpunkt zu vertreten und bei abweichenden Gerichtsentscheidungen von den zulässigen Rechtsmitteln Gebrauch zu machen.

Daraufhin sind von den Bundesregierungen entsprechende Maßnahmen im Sinne des Rundschreibens vom 17. Dezember 1904 getroffen worden, die z. T. öffentlich bekannt gegeben worden sind, z. T. in Form von Erlassen an die in Betracht kommenden Behörden gehalten sind.

Es liegen folgende Anordnungen der Landesbehörden vor:

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. die gewerbsmäßige Herstellung von Trester- etc. Wein. Vom 27. April 1905. (Minist.-Bl. f. Mediz.- etc. Angel. S. 216; Veröff. des Kaiserl. Ges.-Amt. 1905, 29, 708.)

Eine gewerbsmäßige Herstellung von Trester-, Rosinen- oder Korinthenwein findet noch immer vielfach in den Brennereien in einem über den eigenen Bedarf hinausgehenden Umfange oder auch in solchen Betrieben statt, welche nicht der Branntweinbrennerei dienen. Das ist aber rechtlich unzulässig. Wortlaut und Begründung des § 3 des Weingesetzes vom 24 Mai 1901 (R.-G.-Bl. S. 175) lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß das Gesetz die Herstellung von Kunstwein aus Trestern, Rosinen und Korinthen nur in der Brennerei selbst, die ihn verarbeiten will und nur zur eigenen Verarbeitung, gestattet.

Ich, der mitunterzeichnete Finanzminister habe die mit der Überwachung der Brennereien beauftragten Steuerbehörden angewiesen[2]), durch häufige und umfassende Revisionen, mindestens jedoch alljährlich einmal, möglichst im Zusammenwirken mit den Weinsachverständigen zu ermitteln, welche Mengen Tresterwein u. s. w. von der Brennerei hergestellt werden, diese Revisionen nicht auf die eigentlichen Brennereiräume zu beschränken, sondern auf die Nebenräume, insbesondere auch auf Keller zu erstrecken und festzustellen, ob der gesamte ermittelte Kunstwein zur Branntweinerzeugung verwendet wird. Ew. Hochwohlgeboren ersuchen wir ergebenst, die Weinsachverständigen durch die Ortspolizeibehörden anweisen zu lassen, daß sie in entsprechender Weise an der Revision der auch Kunstwein herstellenden Brennereien teilnehmen, im übrigen aber ihrerseits der Herstellung von Tresterwein u. s. w. in nicht zu Brennereien gehörigen Betrieben ihre besondere Aufmerksamkeit zuwenden. Jeder nachgewiesene Fall der Zuwiderhandlung gegen § 3 cit. ist zur Herbeiführung der strafrechtlichen Verfolgung anzuzeigen. (Erlaß des Ministers der geistl. etc. Angelegenheiten und des Finanzministers an die Regierungspräsidenten und den Polizeipräsidenten in Berlin.)

Bayern. 1. Entschließung des Staatsministeriums der Finanzen an die Generaldirektion der Zölle und indirekten Steuern. Vom 23. Januar 1905. — 2. Entschließung des Staatsministeriums der Justiz an die Oberstaatsanwälte bei den Oberlandesgerichten. Vom 21. Februar 1905. — 3. Entschließung des Staatsministeriums des Innern an die Regierung der Pfalz, Kammer des Innern, und an die übrigen Kreisregierungen. Vom 18. März 1905. — 4. Entschließung der Generaldirektion der Zölle und indirekten Steuern an die Hauptzollämter. Vom 31. Januar 1905.

Die Entschließung hat folgenden Wortlaut:

Nach § 3 Abs. 3 des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 24. Mai 1901 (R.-G.-Bl. S. 175) unterliegt die Verwertung von Trestern, Rosinen und Korinthen in der Branntweinbrennerei der Kontrolle der Steuerbehörden. Zum Vollzuge dieser Bestimmung wurde bereits durch allgemeine Entschließung vom 6. September 1901 No. 25221[3]), Ausführung des Weingesetzes betr., die Weisung erteilt, bei Überwachung der Brennereien darauf zu achten, daß nicht der in den Branntweinbrennereien aus Trestern, Rosinen und Korinthen hergestellte Wein, anstatt zu Brennereizwecken verwendet zu werden, entgegen dem § 3 Abs. 2 a. a. O. als Wein feilgeboten und verkauft wird Da jedoch, wie es scheint, durch die derzeitige steuerliche Kontrolle eine gesetzwidrige Verwertung der genannten Stoffe zur Kunstweinfabrikation nicht in ausreichender Weise verhütet werden kann,

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 636.
[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 700.
[3]) Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1902, 26, 235.

ist die Überwachungstätigkeit der Steuerbehörden gemäß Entschließung des K. Staatsministeriums der Finanzen vom 23. Januar 1905 No. 485 I künftig zu verschärfen.

Hierbei kommt in Betracht, daß nach richtiger Auslegung des § 3 Abs. 3 des Weingesetzes Kunstwein aus Trestern, Rosinen und Korinthen nur in der Brennerei selbst, die ihn verarbeiten will, hergestellt werden darf. Eine derartige Auslegung entspricht dem Wortlaut und der Begründung des Gesetzes und ist auch vom Reichsgericht als zutreffend anerkannt worden. Wird diese Auslegung zugrunde gelegt, so kann jemand, der, ohne eine Brennerei zu betreiben, solchen Wein gewerbsmäßig herstellt, nicht mehr zu der Ausrede greifen, die beanstandete Flüssigkeit sei zum Brennen bestimmt, sondern ist ohne weiteres nach § 3 Abs. 1 des Weingesetzes zu bestrafen. Kommen dagegen Brennereien in Frage — sei es, daß diese sich ausschließlich mit der Branntweinbrennerei befassen, sei es, daß sie in Verbindung mit der Herstellung von Wein betrieben werden, so ist durch häufige und umfassende Revisionen, möglichst im Zusammenwirken mit den Weinsachverständigen festzustellen, welche Mengen Tresterwein u. s. w. von der Brennerei hergestellt werden. Da nach der Absicht des Gesetzes jede Kunstweinherstellung unter Steuerkontrolle gestellt werden soll, so hat sich die Revision nicht auf die eigentlichen Brennereiräume zu beschränken, sondern auch auf die sonstigen zur Brennerei gehörenden Räume wie z. B. Keller zu erstrecken, in denen Kunstwein für die Brennerei hergestellt wird. Ferner können, wenn veranlaßt, die bezüglichen Geschäftsbücher, sowie die geschäftlichen Aufzeichnungen und Frachtbriefe über Bezüge von Kunstweinmaterialien eingesehen werden. Gegebenenfalls wird dann zu kontrollieren sein, ob der gesamte ermittelte Kunstwein auch wirklich zur Branntweinerzeugung verwendet wird. In letzterer Beziehung wird die Durchführung der Kontrolle keine Schwierigkeiten bereiten, da schon aus den steuerlichen Anmeldungspapieren die Menge des in der Brennerei verarbeiteten Kunstweins ohne weiteres festgestellt werden kann. Ergibt sich der begründete Verdacht einer unerlaubten Verwertung von Kunstwein, so haben die Steuerbeamten hiervon sofort die Polizeibehörde oder die Weinsachverständigen zu benachrichtigen, damit diese erforderlichenfalls gemäß §§ 10, 11 des Weingesetzes in Gemeinschaft mit den Steuerbeamten die näheren Feststellungen treffen. Die Revisionen sind besonders bei denjenigen Wein- und Branntweinproduzenten oft zu wiederholen, welche wegen Weinfälschung bereits bestraft oder eines solchen Vergehens verdächtig sind. Bei Strafanzeigen ist zu berücksichtigen, daß nach Einleitung des Strafverfahrens der Beweis der Schuld durch eidliche Vernehmung von Zeugen, Durchsuchungen, Beschlagnahmen u. s. w. sich verstärken läßt, weshalb es sich empfiehlt, nach diesen Richtungen in der Anzeige Vorschläge zu machen. Was die Gestaltung der Kontrolle und das Zusammenwirken der Steuerbeamten mit den Weinsachverständigen anlangt, so wird von weiteren besonderen Anordnungen hierüber vorerst abgesehen und den Hauptzollämtern sowie den Bezirkssteuerbeamten überlassen, sich mit den Untersuchungsanstalten und ihren Beamten über die zweckmäßigste Art der gegenseitigen Unterstützung und gemeinsamen Tätigkeit zu benehmen und zu verständigen. Sollten sich jedoch hierbei wider Erwarten Schwierigkeiten oder Unzukömmlichkeiten ergeben, so wäre anher zu berichten. Um ferner die Wirkung der neuen Maßnahmen beurteilen und auf einen etwaigen weiteren Ausbau der Kontrolle auf Grund der gemachten Erfahrungen hinwirken zu können, ist über die erzielten Erfolge, über hervorgetretene Mängel, über Verbesserungsvorschläge u. s. w. in gedrängter Darstellung und zwar zunächst für die Jahre 1905 und 1906 jeweils binnen 14 Tagen nach Jahresschluß anher Bericht zu erstatten. Die beteiligten Unterbehörden und Beamten sind hiernach mit entsprechender Weisung zu versehen.

Ferner liegen noch vor:

Königreich Sachsen. Anweisung der beteiligten Steuerstellen und Aufsichtsbeamten, sowie der Staatsanwaltschaften.

Württemberg. Anweisung der beteiligten Steuerbehörden, der Kgl. Staatsanwaltschaft bei dem Oberlandesgericht und der Kgl. Staatsanwaltschaften bei den Landgerichten.

Baden. Verfügung der Zolldirektion an die Haupt- und Finanzämter. Vom 24. Januar 1905.

Hessen. 1. Erlaß des Ministeriums der Justiz an den Generalstaatsanwalt bei dem Oberlandesgericht. Vom 6. Januar 1905. — 2. Erlaß des Generalstaatsanwalts bei dem Oberlandesgericht an die Beamten der Staatsanwaltschaft. Vom 13. Januar 1905. — 3. Erlaß des Ministeriums des Innern, Abt. für Landwirtschaft, Handel und Gewerbe an die Sachverständigen für Weinkontrolle. Vom 12. April 1905. — 4. Erlaß des Ministeriums der Finanzen, Abt. für Steuerwesen, an die Hauptsteuerämter. Vom 29. April 1905.

Mecklenburg-Schwerin. Rundschreiben der Steuer- und Zolldirektion an die Hauptämter. Vom 30. Januar 1905.

Großherzogtum Sachsen. Unterweisung der Steuerstellen und Staatsanwaltschaften.

Mecklenburg-Strelitz. Rundschreiben der Steuer- und Zolldirektion an die Hauptämter. Vom 30. Januar 1905.

Oldenburg. Anweisung der in Betracht kommenden Behörden, insbesondere der Staatsanwaltschaft.

Braunschweig. Anweisung der beteiligten Behörden.

Sachsen-Meiningen. Erlaß des Staatsministeriums, Abt. des Innern, an die Landräte. Vom 28. Dezember 1904. (Veröff. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 300.) — 2. Erlaß des Staatsministeriums, Abt. der Justiz, an die ersten Staatsanwälte. Vom 28. Dezember 1904.

Sachsen-Altenburg. Erlaß des Generaldirektors des Thüringischen Zoll- und Steuervereins an die Bezirkssteuerinspektoren. Vom 8. März 1905.

Sachsen-Koburg-Gotha. Anweisung der Staatsanwaltschaft und der Steueraufsichtsbeamten.

Anhalt. Anweisung der beteiligten Amtsstellen.

Schwarzburg-Sondershausen. Anweisung des Generaldirektors des Thüringischen Zoll- und Steuervereins sowie der Staatsanwaltschaft.

Schwarzburg-Rudolstadt. Anweisung der Staatsanwaltschaft.

Reuß ä. L. Anweisung der Staatsanwaltschaft und der Steuerbehörden.

Reuß j. L. Anweisung der Staatsanwaltschaft und des amtlichen Weinkontrolleurs.

Lippe. Anweisung der Staatsanwaltschaft und des Weinsachverständigen.

Lübeck. Anweisung der in Betracht kommenden Behörden.

Bremen. Anweisung der in Betracht kommenden Amtsstellen und der Staatsanwaltschaft.

Hamburg. Anweisung der Generalzolldirektion[1]) und der Steuerbeamten, sowie der Polizeibehörde und der Staatsanwaltschaft.

Elsaß-Lothringen. Anweisung der Steuerstellen, des Steueraufsichtspersonals, der amtlichen Weinprüfer (Weinsachverständigen) und der Staatsanwaltschaft. *K. v. Buchka.*

Konservierungsmittel.

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. die Verwendung des „Sterilisols" als Konservierungsmittel. Vom 29. Mai 1905. (Minist.-Bl. f. Med.- etc. Angel. S. 285; Veröffentl. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 847.)

Es ist die Wahrnehmung gemacht, daß unter dem Namen „Sterilisol" ein Konservierungsmittel mit dem ausdrücklichen Hinweis in den Handel gebracht wird, daß es unbeanstandet Verwendung finden könne und in gesundheitlicher Beziehung völlig einwandsfrei sei. Demgegenüber ist durch die im chemischen Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes ausgeführten Untersuchungen festgestellt, daß Proben des Präparates etwa 2 ½ % Formaldehyd enthalten haben. Nach einem von mir, dem Minister der Medizinal-Angelegenheiten, erforderten Gutachten der Königlichen Wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen sind aber das Formalin sowohl wie alle Zubereitungen, welche diesen Stoff enthalten, als gesundheitlich bedenkliche Konservierungsmittel für Nahrungs- und Genußmittel anzusehen. Bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch ist ferner die Verwendung von Formaldehyd auf Grund des § 21 des Fleischbeschaugesetzes laut Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 18. Februar 1902 (R.-Ges.-Bl.) ausdrücklich verboten.

Um der Gefahr entgegenzutreten, daß das Sterilisol eine der öffentlichen Gesundheit nicht zuträgliche Verwendung findet, ersuchen wir Ew. Hochwohlgeboren die mit der Ausübung der Nahrungsmittelpolizei betrauten Behörden auf die mehrfach erfolgte Feststellung nicht einwandsfreier Zusammensetzung des „Sterilisols" aufmerksam zu machen und auch auf die beteiligten Kreise der Bevölkerung in geeignet erscheinender Weise aufklärend einzuwirken.

(Erlaß des Ministers der geistlichen u. s. w. Angelegenheiten, des Ministers für Landwirtschaft u. s. w., des Ministers für Handel und Gewerbe und des Ministers des Innern an die Regierungspräsidenten und den Polizeipräsidenten in Berlin.) *K. v. Buchka.*

Trink- und Gebrauchswasser.

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. Aufstellung und Ausführung von Projekten für Wasserleitungen. Vom 19. April 1905. (Minist.-Bl. f. Mediz.- etc. Angel. S. 252; Veröff. des Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 708.)

In Ergänzung meines — des Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal Angelegenheiten — Erlasses vom 26. Februar 1904[2]), betr. die Aufstellung und Ausführung von Projekten für Wasserleitungen in leistungsschwachen Gemeinden weisen wir darauf hin, daß neben der Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. s. w. in erster Linie die Beamten der Meliorationsbauverwaltung leistungsschwachen ländlichen Gemeinden sachkundige Unterstützung zu gewähren berufen sind. Die Versuchs- und Prüfungsanstalt hat vornehmlich die Aufgabe, die wissenschaftlichen Unterlagen für die Aufstellung der Grund-

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **9**, 508.
[2]) Diese Zeitschrift 1905, **9**, 509.

sätze zu beschaffen, die bei dem Entwurf und der Ausführung von Wasserleitungsprojekten maßgebend sein müssen, es kann ihr weiterhin bei ihrer technisch-hygienisch beratenden Tätigkeit für arme ländliche Gemeinden, denen geeignete Kräfte fehlen, die Aufgabe zufallen, die Grundlagen für ein Projekt zu schaffen bezw. vorhandene zu prüfen und dabei ein allgemeines Programm oder einen vorläufigen Entwurf aufzustellen. Dagegen wird die Aufstellung der Entwürfe selbst oder, falls die Entwürfe von Privattechnikern aufgestellt sind, deren Prüfung in der Mehrzahl der in Betracht kommenden Fälle den Meliorationsbaubeamten obliegen, die erforderlichenfalls auch die Ausführung überwachen können. Wegen der erforderlichen Mitwirkung der Kreisärzte bei Feststellung der Projekte verweisen wir auf den gemeinsamen Erlaß vom 25. Februar 1902. Zur Vermeidung von Zweifeln bemerken wir, daß die Verpflichtung der Regierungspräsidenten, durch ihre medizinal- und bautechnischen Fachorgane die Wasserleitungsprojekte zu prüfen, auch dann bestehen bleibt, wenn bei ihnen die Prüfungsanstalt für Wasserversorgung beteiligt gewesen ist. Voraussetzung für die Heranziehung der Meliorationsbaubeamten ist stets, daß es sich, wie bereits oben erwähnt, um leistungsschwache ländliche Gemeinden handelt und daß bei dem betreffenden Wasserleitungsprojekt landwirtschaftliche Interessen wesentlich mitbeteiligt sind. In solchen Fällen bin ich, der Minister für Landwirtschaft, Domänen und Forsten bereit, um die Aufstellung von Projekten zu ermöglichen, Beihilfen aus dem mir zur Verfügung stehenden Vorarbeitskostenfonds (Kap. 106 Tit. 10) zu gewähren, und für die Ausführung von Wasserleitungen aus den im Extraordinarium meines Etats ausgebrachten Fonds im Verein mit den betreffenden Provinzialverbänden Unterstützungen zu bewilligen, wie dies bisher schon mehrfach geschehen ist.

Euere etc. wollen dies in geeigneter Weise zur Kenntnis der beteiligten Kreise bringen.

(Erlaß des Ministers der geistl. etc. Angelegenheiten, des Ministers für Landwirtschaft etc. an die Regierungspräsidenten.) *K. v. Buchka.*

Württemberg. **Ministerial-Erlaß**, betr. gesundheitsgefährliche Zustände an Wasserversorgungsanlagen. Vom 28. September 1904. (Amtsbl. 1904 S. 419; Veröffentl. des Kaiserlichen Ges.-Amtes 1905, **29**, 770.)

Im Herbst des Jahres 1901 hat in Gelsenkirchen (Regierungsbezirk Arnsberg) eine Typhusepidemie geherrscht, die nach sachverständiger Annahme dadurch entstanden ist, daß durch ein Stichrohr unfiltriertes Wasser aus der Ruhr der Wasserleitung unmittelbar zugeführt wurde. Gegen die Direktoren des Wasserwerks ist Strafverfahren wegen der Abgabe unfiltrierten Ruhrwassers anhängig gemacht worden. Es ist Grund vorhanden, anzunehmen, daß auch in Württemberg da und dort ähnliche — namentlich ältere — Einrichtungen bestehen, die den Zweck haben, Brunnen oder zentrale Wasserversorgungen dauernd oder zeitweilig mit Oberflächenwasser, d. h. Bach-, Fluß- oder Seewasser unmittelbar zu versorgen. Derartige Vorkehrungen sind gesundheitsgefährlich, insofern durch sie den Brunnen oder Wasserversorgungen Keime ansteckender Krankheiten zugeführt werden können. Nach § 35 des Reichsgesetzes, betr. die Bekämpfung gemeingefährlicher Krankheiten, vom 30. Juni 1900 (R.-G.-Bl. S. 306) sind die dem allgemeinen Gebrauche dienenden Einrichtungen für Versorgung mit Trink- oder Wirtschaftswasser fortlaufend durch staatliche Beamte zu überwachen und sind die Gemeinden verpflichtet, für die Beseitigung der vorgefundenen Mißstände Sorge zu tragen. Die in der Überschrift[1]) genannten Behörden erhalten daher den Auftrag, die Gemeindebehörden besonders auf Vorstehendes hinzuweisen und bei den Gemeindevisitationen ihre besondere Aufmerksamkeit auf die Entdeckung und Abstellung von Mißständen der oben geschilderten Art bei den Wasserversorgungen zu richten (vgl. auch Ziffer 7 der Instruktion für die ärztlichen Visitationen der Gemeinden in Absicht auf die Gesundheitspflege in dem Ministerialerlaß gleichen Betreffs vom 20 Oktober 1875, Amtsbl. S. 317. (Erlaß des Ministeriums des Innern an die K. Stadtdirektion und das K. Stadtdirektionsphysikat Stuttgart sowie an die K. Oberämter und K. Oberamtsphysikate.) *K. v. Buchka.*

Metalllegierungen und Metallgeräte.

Preußen. Ministerial-Erlaß, betr. Einfuhr von aus Metalllegierungen hergestellten Beschlägen zu Trinkgefäßen aus dem Auslande. Vom 25. März 1905. (Minist.-Bl. f. Mediz.- etc. Ang. S. 19.; Veröffentl. d. Kaiserl. Ges.-Amtes 1905, **29**, 682.)

Vorliegenden Nachrichten zufolge sollen aus Metalllegierungen hergestellte Beschläge zu Trinkgefäßen, welche einen höheren als den durch § 1 No. 1 des Gesetzes betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 25. Juni 1887 — R.-Ges.-Bl. S. 273 — gestatteten Bleizusatz enthalten, in größerem Umfange aus dem Auslande nach Deutschland eingeführt und hier zu Preisen verkauft werden, welche die Konkurrenz der teueren inländischen, den gesetzlichen Vorschriften entsprechend hergestellten Fabrikate aus Reichszinn ausschließen. Ew. Hochwohlgeboren ersuchen wir um gefälligen Bericht über die Erfahrungen, welche

[1]) Hier am Schlusse des Erlasses abgedruckt.

in dieser Beziehung in dem dortseitigen Bezirke gemacht sind, insbesondere über den ungefähren Umfang der Einfuhr derartiger Fabrikate in den dortseitigen Bezirk sowie über das Ergebnis der bisher angestellten Ermittelungen und ersuchen zugleich um eine Äußerung darüber, welche Maßnahmen zur Überwachung des Vertriebes dieser Waren zur Anwendung gelangt bezw. für die Zukunft in Vorschlag zu bringen sind. (Erlaß der Minister der geistl. u. s. w. Angelegenheiten, des Innern und für Handel und Gewerbe an die Regierungspräsidenten und den Polizeipräsidenten in Berlin.) *K. v. Buchka.*

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Sitzung des Ausschusses

am 14. Oktober 1905 im Hotel Pfälzerhof zu Mainz.

An Stelle des verstorbenen Vorsitzenden Herrn Obermedizinalrat Prof. Dr. A. Hilger-München wurden Herr Geh. Regierungsrat Prof. Dr. J. König-Münster i. W. zum Vorsitzenden und die Herrn Prof. Dr. L. Medicus-Würzburg und Geh. Medizinalrat Prof. Dr. H. Beckurts-Braunschweig zu stellvertretenden Vorsitzenden gewählt.

Für die am 25. und 26. Mai 1906 in Nürnberg stattfindende 5. Jahresversammlung sind Vorschläge zur Abänderung der Abschnitte „Fruchtsäfte und Gelees etc." (Referent W. Fresenius-Wiesbaden) und „Kakao und Chokolade" (Referent H. Beckurts-Braunschweig) der Vereinbarungen vorgesehen.

Es wurde beschlossen an das Reichsamt des Innern und an die Bundesregierungen eine Eingabe über die praktische Ausbildung der Nahrungsmittelchemiker zu richten.

Zum Vorsitzenden der „Kommission für Weinchemie" wurde Herr Prof. Dr. Halenke-Speyer und zum Vorsitzenden der „Kommission für Essig, Fruchtweine, alkoholfreie Getränke u. s. w." Herr Dr. A. Beythien-Dresden gewählt.

Prof. Dr. Medicus, 1. stellvertr. Vorsitzender.

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Jahresbericht über die Tätigkeit des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg im Jahre 1904. Erstattet vom Direktor **Dr. Baier.** — Die Zahl der untersuchten Proben betrug 9586. Es wurden u. a. untersucht: 313 Proben Fleisch und Fleischwaren, 818 Wurst, 658 Milch und Molkereiprodukte, 2313 Milchfettbestimmungen, 155 Käse, 396 Butter, 355 Margarine, 412 Schmalz, 135 Speisefette und Öle, 609 Mehl, Back- und Teigwaren, 351 Gewürze, 90 Essig, 272 Zuckerwaren, 404 Fruchtsäfte, Marmeladen, Fruchtdauerwaren u. s. w., 174 Honig, 411 Spirituosen, 607 Wasser, 159 Wein, 74 Bier, 403 Kakaopräparate, 213 Kaffee, Tee u. s. w., 45 Tabak, 161 Gebrauchsgegenstände, 58 Verschiedenes. — Fleischwaren: Zahlreiche Hackfleischproben waren mit Sulfiten versetzt. In 6 Krabbenkonserven fand sich Borsäure bis 2,77 %. Mit Borsäure konservierte Leber, wie sie vielfach zur Herstellung von Leberwurst verwendet wird, zeigte Fäulniserscheinungen. — Milch: 31,47 % der Proben waren zu beanstanden, und zwar 9,27 % wegen Wässerung, 9,11 % wegen Entrahmung, 5,01 % wegen kombinierter Fälschung; 8,08 % waren verdächtig. — Butter: Die Beanstandungen beziehen sich auf Verfälschungen mit Margarine oder Unterschiebung von solcher, Zusätze von Kokosfett, Oleomargarin oder Schweineschmalz und auf zu hohen Wassergehalt. Sogen. Krebsbutter war mit Margarine verfälscht oder bestand aus gefärbtem Talg. — Margarine: Eine mit Schimmelpilzen durchsetzte, verdorbene Probe enthielt 0,4 % Borsäure. — Fruchtsäfte: Ein Citronensaft enthielt 0,083 % Salpeter. — Marmeladen: Zahlreiche aus Stärkesyrup, Teerfarben und Preßrückständen bestehende Proben wurden beanstandet. Herzkirschen waren gefärbt. Ein Tomatenpürree enthielt 3,15 % Kochsalz. — Honig: Ein Bienenhonig bestand nur aus Stärkesyrup, andere waren damit bis 40 % oder bis 20 % mit Rohrzucker gefälscht. Ein Honig war mit einem Azofarbstoff gefärbt. — Spirituosen: Mehrere Kornbranntweine wurden wegen zu geringen Alkoholgehaltes und Zusatzes von Paprika beanstandet. Himbeerliköre waren künstlich gefärbt und mit Stärkesyrup versetzt. Eierkognak enthielt Borsäure. *C. Mai.*

Bericht über die Tätigkeit der chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig im Jahre 1904. Erstattet von Dr. **Armin Röhrig**, Direktor der chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig, unter Mitwirkung von Dr. **W. Ludwig**, 1. Assistent und Stellvertreter des Direktors und Dr. **H. Haupt**, 2. Assistent. Sonderabdruck aus dem Verwaltungsberichte des Rates der Stadt Leipzig auf das Jahr 1904. — Die Zahl der untersuchten Gegenstände betrug 7458, wovon 6845 vom städtischen Gesundheitsamt, 55 vom Armenamt,

201 von der Markthalle, 40 von anderen städtischen Anstalten, 52 von Gerichten und Behörden und 265 von der Auslandsfleischbeschaustelle überwiesen waren und von denen 1842 = 24,69 % beanstandet wurden. Es wurden u. a. untersucht: 183 Gewürze (38 beanstandet), 82 Früchte, Obstkonserven u. s. w. (5), 98 Backwaren (12), 33 Bier, 58 Spirituosen (1), 21 Brauselimonaden (3), 401 Butter (99), 30 Teigwaren (5), 103 Essig (36), 146 Fisch- und Fleischwaren (15), 41 Fruchtsäfte (19), 9 Honig, 10 Kaffee, 71 Kakaopräparate (21), 36 Käse, 109 Margarine (11), 13 Marmeladen (10), 104 Mehl, Graupen u. s. w. (9), 4720 Milch (1467), 35 Schweineschmalz, 67 Speiseöl (15), 26 Thee (1), 7 Trinkwasser (1), 56 Wein (6), 117 Wurst (13), 40 Zuckerwaren (1), 12 Abwasser, 27 Farben (11), 65 Eß- und Kochgeschirr (4), 22 Legierungen, 46 Spielwaren (13) u. s. w. — Fleisch- und Fischwaren: Hackfleisch enthielt vielfach Natriumsulfit bis 0,239 %, Pökelfleisch häufig Borsäure. Kaviar war mit etwa 0,5 %, Hummerkonserven mit rund 4 % (!) Borsäure versetzt. — Milch: Beanstandet wurden 31,08 % der Marktmilchproben, und zwar 24,1 % wegen nicht regulativmäßigen Fettgehaltes und 10,5 % wegen zu hohen Schmutzgehaltes. Der Fettgehalt lag bei 73,9 % der Proben über 2,95 %, bei 26,09 % unter 3 %. — Butter: Die Beanstandungen betrafen meist zu hohen Wassergehalt bis 27,2 %. — Krebsbutter: Alle 4 Proben waren mit Fremdfetten verfälscht. — Speiseöle: Beanstandet wurden mit Erdnußöl versetzte Olivenöle; ein Mohnöl enthielt Sesamöl. — Fruchtsäfte, Marmeladen u. s. w.: 7 Himbeersäfte waren mit Stärkesyrup und Wasser verfälscht; von 20 Citronensäften waren 13 verfälscht, mit Salicylsäure bis 0,08 % versetzt oder völlige Kunstprodukte; die untersuchten Marmeladen waren mit Ausnahme von 2 mit Stärkesyrup verfälscht und künstlich gefärbt. — Dörrobst: Die 27 untersuchten Aprikosenproben enthielten sämtlich Schwefeldioxyd (bis 0,198 %). — Auf die zahlreichen interessanten Einzelheiten des Berichtes sei hingewiesen. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Berlin. In einer gemeinsamen Ministerial-Verfügung des Kultusministers, des Handelsministers, des Landwirtschaftsministers und des Ministers des Innern vom 20. September d. J. an die Oberpräsidenten wird darauf hingewiesen, daß die Beaufsichtigung des Verkehrs mit Nahrungs- und Genußmitteln sowie mit Gebrauchsgegenständen im Rahmen des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 nicht so gleichmäßig erfolgt sei, wie sie für eine nachhaltige Bekämpfung von Verfälschungen und Gesundheitsschädigungen nötig sei. In erster Linie wird es als erforderlich bezeichnet, daß eine bestimmte Anzahl von Proben jährlich entnommen und, soweit deren Verfälschung oder Verdorbenheit nicht bereits anderweitig genügend erkennbar ist, einer Untersuchungsanstalt zur technischen Prüfung übergeben wird. Besonders in Industriebezirken soll eine Mindestzahl von Probe-Entnahmen durch Polizeiverordnung vorgeschrieben werden. Ferner wird darauf hingewiesen, daß es für eine zuverlässige Untersuchung gut ausgerüsteter, einer amtlichen Aufsicht unterstellter Laboratorien, deren Leiter wissenschaftlich erprobte, von der Privatindustrie unabhängige Nahrungsmittelchemiker sein müssen, bedarf. Diesen Anforderungen entsprechen in erster Linie die als öffentlich anerkannten Untersuchungsanstalten. Solche sollen überall ins Leben gerufen und ihnen, nach Verhandlungen mit den Gemeinden bestimmte Bezirke zugewiesen werden. Als mustergültige den örtlichen Verhältnissen angepaßte Organisationen werden die in Schleswig und Brandenburg bestehenden bezeichnet. In erster Linie sollen größere Städte oder andere öffentliche Korporationen, wie die Landwirtschaftskammern, die Einrichtung von Untersuchungsanstalten übernehmen. Auch könnten benachbarte Städte und Gemeinden gemeinsam eine Anstalt errichten, wie dies in Gumbinnen geschehen ist. Wo die Einrichtung eines Untersuchungsamtes auf Schwierigkeiten stößt, soll trotzdem an der verschärften Kontrolle durch regelmäßige Proben festgehalten werden.

Darmstadt. Die an der Großh. Techn. Hochschule in Darmstadt abgelegten Diplomprüfungen in Chemie sind vom Reichskanzler als gleichwertig mit der Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker im Sinne des § 16, Abs. 2 der Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker anerkannt worden.

Schluß der Redaktion am 25. Oktober 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10. 15. November 1905. 10. Band.

Über eine quantitative Bestimmung des Vanillins[1]).

Von

Jos. Hanuš.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Nahrungsmittelchemie an der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Seinerzeit habe ich eine quantitative Bestimmung des Vanillins in wässerigen Lösungen ausgearbeitet, die auf der Ausfällung des genannten Aldehydes durch p-Bromphenylhydrazin beruhte, wobei das gefällte p-Bromphenylhydrazon des Vanillins zur Wägung gebracht wurde[2]). Da die erhaltenen Ergebnisse sehr befriedigend waren, suchte ich das Verfahren nicht allein zur Bestimmung von Vanillin in der Vanille, sondern auch in verschiedenen vanillinhaltigen Waren in Anwendung zu bringen. Der praktischen Ausnutzung des Verfahrens stellten sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten in den Weg, die einerseits in der Unbeständigkeit des p-Bromphenylhydrazins, andererseits in der schwierigen Gewinnung von fettfreien Vanillinextrakten lagen. Dieser Schwierigkeiten wegen sah ich mich gezwungen, nach anderen Stoffen, die Vanillin zu fällen imstande sind, zu suchen, bei welchen eine vollkommene Reinheit der Lösung nicht die notwendige Bedingung wäre. Da ich nun gefunden habe, daß Hydrazine dieser Aufgabe nicht imstande sind gerecht zu werden — ich versuchte unter anderem auch das Thiosemikarbazid, welches wohl aus wässerigen Lösungen eine weiße graupenförmige Substanz, das Thiosemikarbazon des Vanillins, jedoch nicht quantitativ fällt —, ging ich über zu den Hydrazinderivaten der fetten und aromatischen Säuren (mit deren Darstellung sich Curtius und seine Schule beschäftigen), welche mit Aldehyden oder Ketonen feste in Wasser unlösliche Produkte liefern. Daß man mittels der Hydrazide wirklich zu dem Ziele gelangen kann, läßt sich aus der quantitativen Ausfällung des Zimtaldehydes mittels Semioxamazid[3]) aus wässeriger Suspension schließen. Ich habe nun nur die Hydrazide berücksichtigt, die sich durch ihre Eigenschaften für die quantitative Bestimmung am besten eignen und deren Kondensationsprodukte mit den Aldehyden in Wasser unlöslich sind. Obgleich durch Curtius und seine Schüler Verbindungen der Hydrazide mit Vanillin nicht hergestellt worden sind, so beabsichtige ich doch nicht sie alle in dieser Arbeit zu beschreiben, sondern ich will nur die Einzelheiten über jenes Produkt anführen, welches sich für unsere Zwecke eignet, und mich bei den übrigen darauf beschränken, anzugeben, in welcher Weise sie sich abscheiden.

---

[1]) Vorgelegt der böhmischen Kaiser Franz Josef's Akademie der Wissenschaften in Prag.

[2]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 531.

[3]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 817.

Das Semioxamazid ruft in wässeriger Vanillinlösung nach einiger Zeit eine weißliche Trübung hervor, die sich mit der Zeit zu Flocken zusammenballt, welche sich leicht absetzen. Das Verhältnis des ausgeschiedenen Azons zum angewendeten Vanillin zeugt jedoch nicht für einen quantitativen Verlauf der Reaktion.

Das Hydrazid der Oxalsäure $\left(\begin{matrix} CO.NH.NH_2 \\ | \\ CO.NH.NH_2 \end{matrix}\right)$ bewirkt zuerst eine schwache Gelbfärbung der wässerigen Vanillinlösungen, worauf dann nach längerer oder kürzerer Zeit — je nach der Menge des Vanillins in der Lösung — die Flüssigkeit zu opalisieren anfängt, sich milchig trübt und bei größerer Konzentration zu einer durchsichtigen gelatinösen Masse erstarrt. Schüttelt man die Lösung, so ballt sich die Trübung in weiße Flocken zusammen, die sich schnell absetzen. Der Niederschlag ist Vanillinoxalhydrazid. Obschon die bei bestimmter Verdünnung ausgeführten quantitativen Versuche günstig ausfielen, wurde doch von einer Ausarbeitung der Methode abgesehen, da sich bei späteren Versuchen besonders mit der Vanille das Hydrazid nicht bewährte.

Auch bei den anderen Hydraziden der zweibasischen Fettsäuren (Malon- und Bernsteinsäure) sind die Lösungsverhältnise, sowie die Abscheidungsvorgänge durchweg ähnliche, aus welchem Grunde zu den Hydraziden aromatischer Säuren übergegangen wurde.

Das Benzylhydrazon des Vanillins habe ich seinerzeit schon beschrieben. Das durch das Salicylsäurehydrazid ($C_6H_4.OH.CO.NH.NH_2$) ausgefällte Produkt eignet sich wegen seiner ziemlich großen Löslichkeit nicht zur Bestimmung des Vanillins.

Ein für analytische Zwecke sehr geeignetes Fällungsmittel des Vanillins ist dagegen das Hydrazid der m-Nitrobenzoesäure $\left(C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO.NH.NH_2\ (1) \\ \diagdown NO_2\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ (3) \end{matrix}\right)$. Diese krystallinische Substanz vom Schmelzpunkte 152° löst sich in warmem Wasser und Alkohol auf und ist an der Luft beständig. Die wässerige Lösung bewirkt schon in der Kälte in Vanillinlösungen eine Trübung, die im Laufe der Zeit immer intensiver wird und durch Schütteln sich zu gelben Flocken zusammenballt, die sich am Boden des Gefäßes festsetzen. Das abgeschiedene Produkt ist krystallinisch und besteht aus langen Nadeln, die zu pinselförmigen Aggregaten geordnet sind. In Alkohol löst es sich in der Kälte ziemlich schwer und krystallisiert aus dieser Lösung besonders nach dem Impfen in starkverfilzten gelben seidenglänzenden Nädelchen. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in warmem nur unbedeutend. Die nicht krystallisierte Substanz schmilzt bei 209—210°, aus Alkohol umkrystallisiert bei 213° (unkorr.). Um sicher zu stellen, ob das abgeschiedene Produkt m-Nitrobenzhydrazinvanillin ist, bestimmte ich den Stickstoff (nach Dumas) sowohl gleich in der abgeschiedenen — um zu erkennen ob sie sich rein abscheidet — sowie in der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz.

Im ersten Falle ergaben 0,1610 g Substanz 20,5 ccm Stickstoff bei $t = 22^0$ und $B = 742$ mm, also 13,69 % Stickstoff;

im zweiten Falle lieferten 0,1605 g Substanz 19,6 ccm Stickstoff bei $t = 23^0$ und $B = 751$, also 13,20 % Stickstoff.

Für Vanillin-m-nitrobenzhydrazin $\left(C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH.N = CH - C_6H_3\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}\right)$ berechnen sich 13,37 % Stickstoff.

Wie schon bei der Bestimmung des Zimtaldehydes durch Semioxamazid beobachtet worden war, läßt sich in bestimmten Konzentrationen der Aldehyd quantitativ

aus der Lösung ausfällen, wobei die Vollständigkeit der Fällung von der Zeit und die Geschwindigkeit von der Konzentration abhängig ist; je konzentrierter die Lösung ist, bezw. je mehr Aldehyd im Wasser suspendiert ist, um so schneller und quantitativer scheidet sich das Azon aus. Sehr stark verdünnte Lösungen nehmen anfangs eine gelbe Farbe an und erst nach längerer Zeit setzt sich am Boden des Gefäßes ein Niederschlag ab.

Dieselben Verhältnisse lassen sich auch bei der Bestimmung des Vanillins durch m-Nitrobenzhydrazid erwarten und es ist deshalb notwendig, damit bis zu einer gewissen Grenze der Einfluß der Zeit ausgeschlossen werde, mit gleichem Flüssigkeitsvolumen zu arbeiten. Nach zahlreichen Informationsversuchen wurde folgendes Verfahren als das sicherste und am schnellsten zum Ziele führende gewählt:

Eine gewisse Menge Vanillin wurde in einem Erlenmeyer-Kolben in 50 ccm Wasser bei etwas erhöhter Temperatur gelöst, sodann das $1^1/_2$-fache der theoretisch erforderlichen Menge m-Nitrobenzhydrazid (nimmt man 0,12 g Vanillin, so genügen 0,20 g Hydrazid), in 10 ccm heißen Wassers gelöst, zugesetzt, zugestöpselt und 24 Stunden stehen gelassen. Die konzentrierteren Lösungen (0,1 g Vanillin in 50 ccm) trüben sich sogleich, verdünntere (0,05 g in 50 ccm) erst nach 5—10 Minuten. Von Zeit zu Zeit wird geschüttelt, damit sich die Trübung zu Flocken zusammenballt und nach 24 Stunden, wenn der Geruch nach Vanillin verschwunden ist, durch einen mit Asbest beschichteten und bei 100° getrockneten gewogenen Gooch'schen Tiegel filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen, bis keine Reaktion mit ammoniakalischer Silbernitratlösung mehr eintritt, und im Lufttrockenschranke bei 100—105° getrocknet. Der schwach gelbliche Niederschlag bräunt sich nach 10 Minuten im Trockenschranke und nimmt eine glasige Beschaffenheit an, aber nach weiteren 15 Minuten verliert er wieder diese Eigenschaft und nimmt die ursprüngliche Form und Farbe wieder an. Zur vollständigen Trocknung des Produktes genügen 2 Stunden. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4829 rechnet man die gewogene Menge des Kondensationsproduktes auf Vanillin um:

Versuch No.	Angewendetes Vanillin	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Gefunden an Vanillin	Differenz	Gefunden an Vanillin in % der angewendeten Menge
1	0,1090 g	0,2230 g	0,1091 g	+0,1 mg	100,11 %
2	0,1070 „	0,2210 „	0,1067 „	—0,3 „	99,74 „
3	0,1063 „	0,2205 „	0,1065 „	+0,2 „	100,16 „
4	0,0728 „	0,1495 „	0,0722 „	—0,6 „	99,17 „
5	0,0546 „	0,1135 „	0,0548 „	+0,2 „	100,38 „
6	0,0415 „	0,0850 „	0,0410 „	—0,5 „	98,89 „

Nach diesen Ergebnissen ist m-Nitrobenzhydrazid ein sehr gutes Fällungsmittel für die quantitative Bestimmung des Vanillins; es genügt, nur die entsprechende Verdünnung (von 0,05—0,15 g Vanillin auf 50 ccm Wasser) einzuhalten und 24 Stunden auf die vollständige Ausfällung zu warten. Bei größerer Verdünnung, 100—200 ccm, braucht die Reaktion längere Zeit, um quantitativ zu verlaufen, denn wenn nach 24 Stunden filtriert worden war, trübten sich die Filtrate durch das ausgeschiedene Kondensationsprodukt noch weiter. Es wurde daher bei den weiteren Versuchen die oben angeführte Arbeitsweise eingehalten.

Die Bestimmung von Vanillin in der Vanille.

Bei der bisherigen Ausführungsweise der Bestimmung des Vanillins in der Vanille muß man zweimal im Scheidetrichter ausschütteln, und zwar zunächst die ätherische Lösung des Vanillins mit saurem Schwefligsaurem Natrium und Wasser und darauf nach Zerlegung der Bisulfitverbindung wieder mit Äther, worauf nach dem Verdunsten desselben das Vanillin gewichtsanalytisch bestimmt wird. Da das Ausschütteln ein in der Analyse nicht gerade bevorzugtes Verfahren ist, suchte ich einen anderen Weg ausfindig zu machen, bei welchem ein wiederholtes Ausschütteln nicht notwendig ist. Zu diesem Zwecke versuchte ich das m-Nitrobenzhydrazid. Die größten Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Vanillins in der Vanille bereitet das Fett, das in einer Menge von etwa 6 % in diesem Gewürz enthalten ist. Ich versuchte aus diesem Grunde das Vanillin durch Extrahieren mit Wasser und dann, als diese Methode mißglückte, durch Sublimation, aber auch da ohne Erfolg, zu gewinnen. Es blieb also nichts übrig, als wieder zur Extraktion mit Äther zurückzugreifen, um alles in der Vanille enthaltene Vanillin zu gewinnen, die ätherische Lösung des Vanillins und Fettes zu verdunsten, durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade das Vanillin in Lösung zu bringen, wobei das Fett schmilzt. Mit der in der angeführten Weise erzielten Lösung wurden dann quantitative Versuche ausgeführt.

Zunächst habe ich Versuche darüber angestellt, ob beim Verdunsten des Äthers etwa Verluste an Vanillin eintreten. Diese Bestimmungen wurden mittels m-Nitrobenzhydrazids ausgeführt.

Abgewogene Mengen Vanillin wurden in 50 ccm Äther gelöst, derselbe auf dem auf 60° erwärmten Wasserbade vertrieben, der Rückstand bei derselben Temperatur in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Lösung von 0,2 g m-Nitrobenzhydrazid gefällt, worauf in bekannter Weise vorgegangen wurde. Die Ergebnisse waren folgende:

Angewendetes Vanillin	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Vanillin gefunden	
a) 0,0905 g	0,1865 g	0,0900 g	= 99,51 %
b) 0,0875 „	0,1707 „	0,0868 „	= 99,17 „

Das Verdunsten des Äthers bei 60° bringt also keine nennenswerten Verluste an Vanillin mit sich.

Von Fett hoffte ich das Vanillin durch Naftionsaures Baryum zu befreien. Es führt nämlich das deutsche Reichspatent No. 124 229 an, daß man aus wässerigen Lösungen oder in Gegenwart anderer Lösungsmittel Aldehyde durch 10 %-ige Lösung des obenerwähnten Salzes in Form krystallinischer Verbindungen erhalten kann; indessen ließ sich diese Reaktion wegen ihres nichtquantitativen Verlaufes nicht in Anwendung bringen. Auch der Versuch, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, welches wohl das Fett, nicht aber auch das Vanillin löste, mißglückte. Ich versuchte also das Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid in Gegenwart von Fett zu fällen und dieses letztere aus dem Niederschlage mit Petroläther von niedrigem Siedepunkte zu entfernen. Die Informationsversuche zeigten folgende Ergebnisse:

Abgewogene Mengen Vanillin wurden in 50 ccm Äther in einem Erlenmeyer-Kolben gelöst, 1 g Fett zugesetzt (also mehr als in der Vanille auf dieselbe Menge Vanillin entfällt), der Äther wurde bei 60° verdunstet, der Rest in 50 ccm Wasser aufgenommen und als sich das Vanillin gelöst hatte, mit m-Nitrobenzhydrazid (10 ccm Lösung, 0,2 g enthaltend) gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Kolbens

dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt, wobei jedesmal die gelbe klare Fettlösung durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert wurde, worauf erst der Niederschlag in den Tiegel gebracht, mit Wasser, dann mit Petroläther gewaschen und nach dem Trocknen gewogen wurde; es wurde gefunden:

Angewendetes Vanillin	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Vanillin gefunden
a) 0,1020 g	0,2090 g	0,1026 g = 100,60 %
b) 0,0860 „	0,1775 „	0,0856 „ = 99,57 „

Es läßt sich also das Fett in der angegebenen Weise ohne Einfluß auf das quantitative Ergebnis der Vanillin-Bestimmung entfernen.

Auf Grund dieser vorläufigen Versuche ging ich bei der analytischen Bestimmung des Vanillins in der Vanille in folgender Weise vor: Etwa 3 g Vanille, in kleine Stückchen zerschnitten, wurden 3 Stunden mit Äther extrahiert, wobei eine möglichst kleine Menge desselben (höchstens 50 ccm) in Anwendung kam. Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade von 60° verdunstet, der Rest in einer kleinen Menge Äther gelöst und durch ein kleines Filterchen in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert[1]), gründlich mit Äther gewaschen, wieder verdampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen, 1/4 Stunde in dem Wasserbade von 60° stehen gelassen, bis sich alles Vanillin gelöst hatte, kräftig durchgeschüttelt und die so erhaltene Emulsion mit 0,2 g m-Nitrobenzhydrazid in der bekannten Weise gefällt. Der Kolben blieb noch 1/2 Stunde im Wasserbade, dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bei der Filtration wurde zuerst das Fett dreimal mit Petroläther extrahiert und weiter verfahren, wie oben angegeben ist. Die getrockneten Niederschläge waren nur schwach bräunlich.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Angewendete Vanille	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Vanillin gefunden
a) 4,4844 g	0,2157 g	0,1042 g = 2,32 %
b) 3,1839 „	0,1528 „	0,0738 „ = 2,31 „

Die Ergebnisse waren also in beiden Fällen übereinstimmende.

Um den quantitativen Verlauf dieser Methode zu prüfen, fügte ich zu einer bestimmten Mengen Vanille von bekanntem Gehalt an Vanillin gewogene Mengen desselben zu und extrahierte dann.

Zu 1,5815 g Vanille, die wie oben angegeben analysiert worden war, wurden 0,0414 g Vanillin zugewogen. An Hydrazid wurde gefunden 0,1595 g, was 0,0770 g Vanillin entspricht; subtrahieren wir die zugewogene Menge Vanillin, so bleiben 0,0356 g auf die Vanille, d. i. 2,25 %, eine Zahl, die mit den oben angegebenen sehr gut übereinstimmt und für den quantitativen Verlauf der Reaktion Zeugnis ablegt.

Auch in den alkoholischen Vanille-Extrakten läßt sich auf diese Weise die Menge des Vanillins ermitteln; man muß aber vorerst den Alkohol aus einem bestimmten Volumen bei mäßiger Temperatur abdampfen, da das sich ausscheidende Kondensationsprodukt im Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Den Rückstand nimmt man dann mit 50 ccm Wasser auf und fällt das Vanillin mit der angegebenen Menge Reagens.

---

[1]) Um einerseits die mitgerissenen feinen Bruchteile der Vanille, andererseits auch diejenigen Stoffe, die durch das Verdunsten des Äthers an Löslichkeit eingebüßt haben, zu entfernen.

Schlechtere oder schon extrahierte Vanillesorten, auf welchen Krystalle von Vanillin nur in geringer Menge oder gar nicht vorkommen, werden hie und da durch Aufsublimieren von Benzoesäure oder Acetanilid verfälscht. Auf die Verfälschung mit Benzoesäure machte Lecomte[1]) aufmerksam und er weist sie durch die Phloroglucinreaktion nach; erscheint diese nicht, so sind die Krystalle kein Vanillin. Zu einem solchen Beweis in qualitativer wie quantitativer Weise eignet sich ebenfalls die hier angegebene Methode. Die Benzoesäure steht der qualitativen, sowie quantitativen Bestimmung des Vanillins mittels m-Nitrobenzhydrazid nicht im Wege.

0,0811 g Vanillin und 0,06 g Benzoesäure wurden in der Wärme in 50 ccm Wasser gelöst und gefällt; gewogen wurden 0,1670 g Kondensationsprodukt, was 0,0806 g Vanillin = 99,43% der angewendeten Menge entspricht. Es läßt sich also auch in diesem Falle der Wert der Vanille bestimmen.

Ebensowenig stört die Anwesenheit des Acetanilids die quantitative Ausscheidung des Vanillins.

Auch neben Kumarin, welches, wie Albert Leach[2]) anführt, oftmals als Ersatz des Vanillins in alkoholischen Vanille-Extrakten dient, kann man ohne einen Fehler zu begehen, Vanillin quantitativ bestimmen. Einige gewichtsanalytisch verfolgte Versuche haben dies vollends bestätigt.

Interessant ist ferner, daß sich Vanillin auch in Gegenwart von reduzierenden Zuckerarten auf die angegebene Weise bestimmen läßt. Wie durch die qualitative Prüfung nachgewiesen wurde, geben weder Aldosen noch Ketosen mit m-Nitrobenzhydrazid in wässeriger Lösung Fällungen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die diesbezüglichen quantitativen Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Angewendetes Vanillin	Zugefügt	Kondensationsprodukt erhalten	Vanillin gefunden	Differenz	Vanillin, gefunden in % der angewendeten Menge
0,1034 g	2 g Glykose	0,2125 g	0,1026 g	−0,8 mg	99,24 %
0,0926 „	2 „ Fruktose	0,1890 „	0,0913 „	−1,3 „	98,56 „
0,0590 „	2 „ Honig	0,1235 „	0,0594 „	+0,4 „	100,67 „

Nach der geschilderten Methode kann man also Vanillin in Vanillinzucker direkt bestimmen, nur in dem Falle, wo die Menge an Vanillin sehr gering wäre, müßte man freilich auch bei derartiger Ware das Vanillin mit Äther extrahieren und nach dem Entfernen des Äthers bestimmen.

Die Salicylsäure, die zum Konservieren benutzt wird und also auch in die Ätherlösung des Vanillins mit übergehen kann, hat ebenfalls keinen Einfluß auf die Ergebnisse: 0,099 g Vanillin und 0,060 g Salicylsäure lieferten 0,1920 g Hydrazon oder 0,0988 g Vanillin = 99,7% der angewendeten Menge.

Es läßt sich also das Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid überall dort bestimmen, wo keine Stoffe vorkommen, die mit diesem Reagens schwerlösliche Kondensations-

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 1159; übrigens kommt in der natürlichen Vanille neben der Vanillinsäure auch die Benzoesäure vor.

[2]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 523.

produkte eingehen. Es ist also diese Methode bei Gegenwart von Fettaldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd u. s. w., und von aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Piperonal u. s. w., unbrauchbar. Von den Aldehyden kommt jedoch neben Vanillin hauptsächlich Piperonal vor, da sich dasselbe in einigen Vanillearten (Vanille Tahiti) vorfindet. Piperonal liefert mit m-Nitrobenzhydrazid ebenfalls ein gelbes Kondensationsprodukt, das in Wasser unlöslich ist, doch läßt sich dieses Aldehyd neben Vanillin qualitativ durch Bromwasser nachweisen. Aus wässerigen Lösungen des Piperonals scheidet sich durch Bromwasser mehr oder weniger rasch (je nach der Konzentration) eine weiße krystallinische Substanz von Seidenglanz aus, während aus Vanillinlösungen sich erst nach 24-stündigem Stehen ein kleiner brauner Niederschlag bildet. Unter dem Mikroskope beobachtet, erweist sich die Piperonalverbindung als ein Konglomerat von Nadeln, die auch aus Äthylalkohol in gleicher Weise auskrystallisieren. Die Substanz schmilzt bei 128°. Das Brompiperonal, von Oelker[1]) durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Piperonals in Gegenwart von Jod zuerst dargestellt, schmilzt bei 129—130°. Die Analyse konnte bis jetzt noch nicht ausgeführt werden.

Meine Versuche führten demnach zu folgenden Ergebnissen:

Die wässerigen Lösungen von Vanillin werden quantitativ durch m-Nitrobenzhydrazid gefällt. Die Genauigkeit der Bestimmung erleidet bei Gegenwart der gewöhnlichen Verfälschungsmittel wie Acetanilid, Benzoesäure, sowie auch von Zuckerarten und Salicylsäure keine Einbuße.

Nitrobenzhydrazid ist demnach ein geeignetes Reagens zur Bestimmung von Vanillin in der Vanille, in Vanillewaren sowie in Vanilleextrakten.

[1]) Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1891, **24**, 2593.

Die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch.

Von

Dr. H. Weller in Darmstadt.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß etwa der sechste Teil der neugeborenen Kinder im Laufe des ersten Lebensjahres wieder versterben[1]). Wie aus den statistischen Erhebungen zur Genüge hervorgeht, sind Juli und August für die Säuglinge die gefährlichsten Monate, indem in einem dieser beiden Monate zwei- bis dreimal soviel Säuglinge als in irgend einem der übrigen Monate des Jahres sterben[2]). Die Ursache dieser hohen Säuglingssterblichkeit während der Sommermonate ist längst

[1]) Kurze Mitteilungen über die Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit von Regierungsrat Dr. Kratz zu Darmstadt.

[2]) Die hohe Sommersterblichkeit der Säuglinge von Regierungsrat Knöpfel.

bekannt; es sind insbesondere Verdauungsstörungen, welche die kleinen Kinder so massenhaft dahinraffen. Besonders sind es die Städte, in denen diese hohe Sterblichkeit beobachtet wurde, während in den Landgemeinden dieselbe so gut wie unbekannt ist. Diese geringe Säuglingssterblichkeit auf dem Lande muß auf die unzweifelhaft günstigere Milchversorgung daselbst zurückgeführt werden.

Mit Freuden ist es daher zu begrüßen, wenn in den verschiedensten Städten Deutschlands die Bestrebungen der Bekämpfung dieser hohen Säuglingssterblichkeit überall Unterstützung finden.

Die Erfahrung hat ferner gelehrt, daß die Zahl der Sterbefälle bei Säuglingen, welche der Mutterbrust entbehren, eine weit höhere ist als bei denen, welche mit Muttermilch aufgezogen werden. Da außerdem festgestellt ist, daß die Sterblichkeit vorwiegend auf Verdauungsstörungen während der heißen Jahreszeit zurückzuführen ist, so ist es einleuchtend, daß der künstlichen Ernährung der Säuglinge eine besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden muß, um diese Krankheiten der Verdauungsorgane mit Erfolg bekämpfen zu können.

Nach der Muttermilch bildet bekanntlich die wichtigste und verbreitetste Nahrung im ersten Lebensjahre die Kuhmilch. Je nach dem Alter des Kindes wird diese entweder mit Wasser, Reiswasser, Gersten- oder Haferschleim verdünnt oder als Vollmilch in abgekochtem Zustande dem Kinde gereicht. Es ist einleuchtend, daß unsere Kuhmilch, wie sie in den Handel kommt, wie sie zubereitet und verabreicht wird, keineswegs als ein in jeder Hinsicht gesundheitlich einwandfreies Nahrungsmittel insbesondere für Kinder angesehen werden kann und daß dieser Milch die oben erwähnten Krankheitserscheinungen vornehmlich zuzuschreiben sind.

Wenn auch nicht bezweifelt werden kann, daß seit dem Erlaß von Milchverkaufsordnungen die Beschaffenheit der Milch als Handelsware hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung sich wesentlich gebessert hat, sodaß der Handel mit verfälschter Milch sowohl in den Städten wie auf dem Lande bedeutend zurückgegangen ist, und auch Milch von kranken Tieren wegen der strengen Bestimmungen der Milchverkaufsordnungen kaum in den Handel kommen dürfte, so kann doch die Kuhmilch, wie sie das Euter verläßt, nicht die Ursache der zahlreichen Krankheitserscheinungen bei Kindern sein. Es muß vielmehr das Vorhandensein der Krankheitserreger insbesondere darauf zurückgeführt werden, daß die Milch während und nach dem Melken durch Kot, Jauche, Futterstaub u. s. w. verunreinigt wird, wodurch sie für die Kinder lebensgefährlich werden kann. Denn es wird noch lange nicht genügend gewürdigt, welche Unmengen von Krankheitskeimen durch den Schmutz in die Milch gelangen können und wird dieser Schmutz auch durch das allgemein übliche Durchseihen der Milch nur zum geringen Teil aus ihr entfernt.

Zur Gewinnung einer guten Säuglingsmilch muß daher außer ihrer normalen chemischen Zusammensetzung weiter verlangt werden, daß bei der Gewinnung, Zubereitung, Aufbewahrung und Beförderung der Milch die größte Reinlichkeit beobachtet wird und daß man jede Milch für Säuglinge mit Hilfe eines besonderen Filtrier-Apparates von dem Milchschmutz vollständig befreit.

Wenn auch von den meisten Milchverkaufsordnungen der einzelnen Städte eine oberste Grenze für den zulässigen Schmutzgehalt der Milch als Handelsware festgelegt wird, so unterbleibt doch die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch in den meisten Fällen, weil wir bislang noch nicht in der Lage waren, die Bestimmung des Schmutzes mit Leichtigkeit und in kurzer Zeit ausführen zu können.

Die folgenden Zeilen mögen daher dazu dienen, eine Methode zu beschreiben, nach welcher der Schmutzgehalt der Milch in kurzer Zeit und mit größter Genauigkeit bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch bediente man sich seither allgemein der Methoden von Renk[1]) und Stutzer[2]) oder auch derjenigen von Eichloff[3]).

Während nach Renk und Stutzer durch Absitzenlassen einer größeren Milchmenge, etwa eines Liters, der Schmutz aus der Milch abgeschieden, auf einem Filter gesammelt und gewogen wird, bestimmt Eichloff den Schmutzgehalt durch Centrifugieren, worauf er auf einem Filter gesammelt und zur Wägung gebracht wird.

Es ist einleuchtend, daß die beiden ersten Methoden auf eine große Genauigkeit keinen Anspruch machen können, indem die Bestimmung der in der Milch schwebenden Bestandteile durch Absitzenlassen je nach dem Feinheitsgrade der Schmutzteilchen eine verschiedene Zeit erfordert und in so kurzer Zeit von etwa zwei Stunden sich nicht sämtliche unlöslichen Stoffe, zumal in einer spezifisch nicht leichten Flüssigkeit, am Boden des Gefäßes angesammelt haben können. Es müssen daher die Befunde nach diesen Methoden zu niedrig ausfallen, indem ein Teil der unlöslichen Bestandteile der Bestimmung entgeht, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle I hervorgeht.

Tabelle I.

No. der Versuche	In 1 Liter Milch wurde gefunden an Schmutz:		
	Nach Renk	Nach Stutzer	Nach Weller
1	0,2115 g	—	0,2734 g
2	0,1895 „	—	0,2210 „
3	0,1510 „	—	0,2109 „
4	0,1915 „	—	0,2512 „
5	0,1510 „	—	0,1912 „
6	0,1729 „	—	0,2419 „
7	—	0,1705 g	0,2019 g
8	—	0,1108 „	0,1715 „
9	—	0,2810 „	0,3301 „
10	—	0,0923 „	0,1210 „
11	—	0,1511 „	0,1911 „
12	—	0,2914 „	0,3159 „

Wenn man weiter die große Milchmenge von einem Liter, welche eine Bestimmung erfordert, in Betracht zieht und ferner berücksichtigt, daß während der heißen Jahreszeit durch eintretende Säuerung der Milch die Bestimmung überhaupt unmöglich

[1]) Über die Marktmilch in Halle a. S. von Prof. Renk. Münchener medizin. Wochenschrift 1891, No. 6.

[2]) Die Milch als Kindernahrung von Prof. Dr. A. Stutzer. Bonn 1895.

[3]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 678.

wird, so kann man die bis jetzt üblichen Verfahren zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch nicht als praktisch brauchbare Methoden bezeichnen. Denn von einer solchen Methode muß das Folgende verlangt werden:

1. Die Methode muß genaue Ergebnisse liefern;
2. sie darf nur geringe Zeit in Anspruch nehmen;
3. sie darf nur eine geringe Menge Milch erfordern und die Untersuchungskosten müssen möglichst gering sein.

Nach eingehenden Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit den Herren C. Büchner und L. Göbel, Assistenten an unserem Institute, ausführte, habe ich eine Methode ausgearbeitet, die allen Anforderungen, welche an eine praktische Methode gestellt werden müssen, entspricht; nach derselben wird wie folgt verfahren:

Eine genau abgemessene Menge Milch wird mit der gleichen Menge heißen destillierten Wassers verdünnt, die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter mit Hilfe einer Saugpumpe filtriert und der auf dem Filter gesammelte Milchschmutz nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen. Zur Filtration bedienen wir uns eines Glastrichters von mittlerer Größe und der bekannten Siebplatte aus Porzellan, auf deren Oberfläche ein gewogenes Filter von nicht zu dünnem, gutem Filtrierpapier luftdicht angedrückt war. Mit Hilfe einer kräftigen Saugpumpe wird darauf die verdünnte Milch ohne Verlust abfiltriert.

Um zunächst die Methode auf ihre Genauigkeit zu prüfen, haben wir verschiedene Mengen von reinstem ausgewaschenem und getrocknetem Sand in verdünnter, filtrierter Milch verteilt und die zugesetzte Menge Sand nach unserer Methode quantitativ wieder ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle II.

No. der Versuche	Angewendete Menge Sand auf 200 ccm verdünnter und filtrierter Milch	Gefundene Menge Sand
1	0,0513 g	0,0517 g
2	0,0921 „	0,0918 „
3	0,1103 „	0,1105 „
4	0,0315 „	0,0319 „
5	0,0815 „	0,0810 „
6	0,0919 „	0,0911 „

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, liefert die Methode sehr genaue Ergebnisse. Um die Milchmenge zu finden, welche für die Bestimmung des Schmutzgehaltes am zweckmäßigsten ist, ohne dabei irgendwie die Genauigkeit des Ergebnisses zu beeinflussen, haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt und in den verschiedensten Mengen Milch den Schmutzgehalt ermittelt, wobei zu jeder Versuchsreihe dieselbe Milch verwendet wurde.

Die nachfolgende Tabelle III gibt über die einzelnen Bestimmungen genügenden Aufschluß.

Tabelle III.

Versuchsreihe	Angewendete Menge Milch [1]) ccm	Gefundener Milchschmutz	
		in der angewendeten Milchmenge	auf 1 Liter berechnet
1	50	0,0096 g	0,1922 g
	250	0,0480 „	0,1920 „
	500	0,0960 „	0,1920 „
2	50	0,0045 „	0,0900 „
	250	0,0224 „	0,0896 „
3	50	0,0044 „	0,0880 „
	500	0,0450 „	0,0900 „
	1000	0,0889 „	0,0889 „
4	50	0,0010 „	0,0200 „
	500	0,0105 „	0,0210 „
5	50	0,0016 „	0,0320 „
	250	0,0077 „	0,0308 „
6	50	0,0065 „	0,1300 „
	500	0,0657 „	0,1314 „
7	50	0,0053 „	0,1060 „
	500	0,0513 „	0,1026 „
8	100	0,0053 „	0,0530 „
	500	0,0275 „	0 0550 „
	1000	0,0546 „	0,0546 „
9	100	0,0066 „	0,0660 „
	500	0,0326 „	0,0652 „
	1000	0,0653 „	0,0653 „
10	100	0,0072 „	0,0720 „
	500	0,0354 „	0,0708 „
	1000	0,0711 „	0,0711 „
11	100	0,0059 „	0,0590 „
	500	0,0299 „	0,0598 „
	1000	0,0593 „	0,0593 „
12	100	0,0083 „	0,0830 „
	500	0,0411 „	0,0822 „
	1000	0,0819 „	0,0819 „
13	100	0,0089 „	0,0890 „
	500	0,0449 „	0,0898 „
	1000	0,0895 „	0,0895 „
14	100	0,0091 „	0,0910 „
	500	0,0457 „	0,0914 „
	1000	0,0911 „	0,0911 „
15	100	0,0077 „	0,0770 „
	500	0,0397 „	0,0794 „
	1000	0,0790 „	0,0790 „
16	100	0,0094 g	0,0940 „
	500	0,0471 „	0,0942 „
	1000	0,0950 „	0,0950 „
17	100	0,0080 „	0,0800 „
	500	0,0407 „	0,0814 „
	1000	0,0812 „	0,0812 „
18	100	0,0251 „	0,2510 „
	500	0,1052 „	0,2104 „
	1000	0,2103 „	0,2103 „
19	100	0,0230 „	0,2300 „
	500	0,1146 „	0,2292 „
	1000	0,2320 „	0,2320 „
20	100	0,0144 „	0,1440 „
	500	0,0714 „	0,1428 „
	1000	0,1460 „	0,1460 „
21	100	0,0122 „	0,1220 „
	500	0,0608 „	0,1216 „
	1000	0,1230 „	0,1230 „
22	100	0,0112 „	0,1120 „
	500	0,0565 „	0,1130 „
	1000	0,1150 „	0,1150 „
23	100	0,0096 „	0,0960 „
	500	0,0485 „	0,0970 „
	1000	0,0982 „	0,0982 „
24	100	0,0162 „	0,1620 „
	500	0,0809 „	0,1618 „
	1000	0,1635 „	0,1635 „
25	100	0,0164 „	0,1640 „
	500	0,0826 „	0,1652 „
	1000	0,1670 „	0,1670 „
26	100	0,0326 „	0,3260 „
	500	0,1620 „	0,3240 „
	1000	0,3274 „	0,3274 „
27	100	0,0092 „	0,0920 „
	500	0,0450 „	0,0900 „
	1000	0,0934 „	0,0934 „
28	100	0,0082 „	0,0820 „
	500	0,0424 „	0,0848 „
	1000	0,0862 „	0,0862 „

[1]) Die angegebenen Mengen beziehen sich auf die unverdünnte Milch.

Nach dieser Zusammenstellung genügt für die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch in der Regel, je nach dem Schmutzgehalte, eine Menge von 50 bis höchstens 100 ccm. Hat man eine genügende Menge Milch zur Verfügung, so nimmt man zweckmäßig für jede Bestimmung 100 ccm, andernfalls kann man auch mit 50 ccm auskommen.

Wie aus diesen Mitteilungen ersichtlich ist, sind wir jetzt in der Lage, den Schmutzgehalt der Milch auf einfache und rasche Weise in geringen Milchmengen mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen zu können.

Es dürfte jetzt eine weitere Aufgabe der Untersuchungsämter sein, bei Ausübung der regelmäßigen Lebensmittelkontrolle die Milch nicht allein auf ihre Zusammensetzung zu prüfen, sondern auch stets in derselben den Gehalt an Schmutzteilen festzustellen. Denn wir müssen nach dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik von einer hygienisch einwandfreien Milch verlangen, daß sie nicht allein unverfälscht und von hohem Nährwert ist, sondern daß sie auch möglichst frei von Unreinigkeiten geliefert wird.

Wenngleich es nach neueren Mitteilungen [1]) möglich ist, von gesunden Kühen eine Milch zu gewinnen, welche fast frei von Schmutz und Bakterien ist, so dürfte doch diese Art der Milchgewinnung nur von theoretischem Interesse sein und in der Praxis auf zu große Schwierigkeiten stoßen, um sie allgemein durchführen zu können. Es bleibt somit der Technik überlassen, mit Hilfe geeigneter Apparate die Milch durch vorherige Filtration gereinigt in den Verkehr zu bringen.

In dieser Richtung habe ich bereits eine Reihe von Versuchen angestellt, über deren Ergebnis ich demnächst berichten werde. Hoffentlich wird es nach denselben gelingen, eine Milch zu gewinnen, welche von irgend welchen gesundheitsschädlichen Bestandteilen vollkommen frei ist.

Darmstadt, im September 1905.

[1]) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1905, No. 18 vom 6. Mai.

Ein Beitrag zur Beurteilung von Sichler's Sinacid-Butyrometrie.

Von

Dr. Lotterhos in Berlin.

In dieser Zeitschrift erschien vor einiger Zeit [1]) eine Arbeit von Klassert über Sichler's Sinacid-Butyrometrie. In dieser Arbeit kommt Klassert zu dem Schlusse, daß das Sinacidverfahren den Anforderungen, die an eine zuverläßige Schellmethode zu stellen sind, zurzeit noch nicht genüge, daß die Methode aber noch verbesserungsfähig sei. Seit der Veröffentlichung der Klassert'schen Arbeit wurde die Sinacidbutyrometrie durch Änderungen, die sich zum Teil auf die Beschaffenheit der Chemikalien zum anderen Teil auf die Art der Ausführung erstrecken, derart verbessert, daß das Klassert'sche Urteil für die Sinacidbutyrometrie in ihrer heutigen Gestalt nicht mehr zutreffen dürfte. Während die Abänderungen, welche die Chemikalien

[1]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 12.

betreffen, wohl aus dem Molkereitechnischen Institut Sichler und Richter hervorgegangen sind, wurde das Arbeitsverfahren in der Hauptsache durch die verdienstvollen Arbeiten von R. Krüger festgestellt[1]).

Die Sinacid-Butyrometrie in ihrer heutigen Form verwendet als Ersatzmittel für die Schwefelsäure der Acid-Butyrometrie eine wässerige Lösung, die 15% Trinatriumphosphat und 1% Trinatriumcitrat enthält[2]).

Der Amylalkohol ist durch reinen Isobutylalkohol[3]) ersetzt, welcher letztere durch Zusatz von Farbstoffen gefärbt ist. Diese Farbstoffe haben die Eigenschaft vollkommen in das Milchfett überzugehen. Hierdurch werden die Fettsäuren intensiv gefärbt und dadurch das Ablesen erleichtert. Das Arbeitsverfahren gestaltet sich bei Benutzung dieser Chemikalien wie folgt:

Man gibt in das Sinacidbutyrometer 10 ccm Salzlösung, 10 ccm Milch und 1 ccm Isobutylalkohol, verschließt und schüttelt gut durch. Nach Anwärmen im Wasserbade auf eine Temperatur zwischen 75 und 90° C schüttelt man nochmals kräftig und centrifugiert dann mindestens eine Minute lang. Die Ablesung erfolgt bei 70° C.

In nachfolgender Arbeit wurde die Sinacid-Butyrometrie einer eingehenden Prüfung unterworfen; die ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf Vollmilch, Magermilch, Buttermilch, saure Milch, konservierte Milch und Sahne. Die prozentualen Ergebnisse der Fettbestimmung sind in den nachfolgenden Tabellen znsammengestellt; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Als Vergleichsverfahren wurde die Gewichtsanalyse herangezogen. Die gewichtsanalytischen Zahlen sind die Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen nach Gottlieb-Röse. Um zu ermitteln ob die Ergebnisse des Sichler'schen Verfahrens unter sich übereinstimmen, wurden den Prüfungen eine Reihe von Parallelversuchen vorausgeschickt.

Tabelle I.

Parallelbestimmungen mit der Sinacid-Butyrometrie.

No.	Gefundene Fettgehalte						Größte Differenz	No.	Gefundene Fettgehalte						Größte Differenz
1.	2,80	2,80	2,85	2,80	2,80	2,85	0,05	6	2,10	2,10	2,10	2,15	2,15	2,15	0,05
2.	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	0	7.	3,40	3,40	3,45	3,40	3,40	3,45	0,05
3.	2,70	2,70	2,75	2,70	2,75	2,70	0,05	8.	1,95	1,95	1,95	2,00	2,00	2,00	0,05
4.	3,20	3,20	3,30	3,20	3,25	3,20	0,10	9.	2,65	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	0,05
5.	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	0	10.	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	0
									Mittlere Differenz						0,04

Tabelle II.

Vergleich zwischen Sinacid-Butyrometrie und Gewichtsanalyse.

1. Vollmilch-Untersuchungen:

No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse	No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse
1.	2,70	2,624	+0,076	6.	3,40	3,435	−0,035
2.	2,90	2,888	+0,012	7.	2,85	2,854	−0,004
3.	3,05	3,102	−0,052	8.	3,15	3,108	+0,042
4.	2,93	2,857	+0,073	9.	3,00	2,932	+0,068
5.	2,30	2,262	+0,038	10.	1,90	1,946	−0,046
					Mittlere Differenz		+0,017 %

[1]) Deutsche Milchw. Zeitung 1904, No. 96.

[2]) Klassert benutzte eine 10%-ige Trinatriumphosphatlösung.

[3]) Klassert arbeitete mit einem Alkoholgemisch.

2. Magermilch-Untersuchungen.

No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse	No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse
1.	0,12	0,152	−0,032	6.	0,10	0,135	−0,035
2.	0,20	0,229	−0,029	7.	0,25	0,206	+0,044
3.	0,45	0,514	−0,064	8.	0,24	0,276	−0,036
4.	0,70	0,802	−0,102	9.	0,85	0,362	−0,022
5.	0,22	0,200	+0,020	10.	0,15	0,152	−0,002
					Mittlere Differenz		−0,025 %

3. Buttermilch-Untersuchungen.

No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse	No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse
1.	0,32	0,324	−0,004	6.	0,44	0,487	−0,037
2.	0,15	0,140	+0,010	7.	0,35	0,376	−0,026
3.	0,80	0,901	−0,101	8.	0,60	0,641	−0,041
4.	0,65	0,712	−0,062	9.	0,22	0,202	+0,018
5.	0,18	0,222	−0,042	10.	0,50	0,547	−0,047
					Mittlere Differenz		−0,033 %

Tabelle III.

Untersuchung von saurer Milch mittels der Sinacid-Butyrometrie.

No.	Im süßen Zustande	Im sauren Zustande	Differenz im sauren gegenüber dem süßen Zustande	No.	Im süßen Zustande	Im sauren Zustande	Differenz im sauren gegenüber dem süßen Zustande
1.	2,90	2,85	−0,05	6.	2,60	2,60	0
2.	2,85	2,85	0	7.	3,00	3,05	+0,05
3.	3,30	3,30	0	8.	3,05	3,00	−0,05
4.	3,50	3,40	−0,10	9.	2,95	2,95	0
5.	2,70	2,65	−0,05	10.	3,20	3,20	0
					Mittlere Differenz		−0,02 %

Tabelle IV.

Untersuchung von konservierter Milch.

No.	Im frischen Zustande	Konserviert mit			No.	Im frischen Zustande	Konserviert mit		
		Kaliumbichromat	Formalin	Kupfersulfat			Kaliumbichromat	Formalin	Kupfersulfat
1.	3,00	3,00	3,05	3,05	6.	2,90	2,80	2,85	2,85
2.	2,70	2,75	2,70	2,70	7.	3,05	3,00	3,00	3,00
3.	3,20	3,20	3,20	3,20	8.	3,25	3,25	3,20	3,20
4.	2,90	2,85	2,85	2,90	9.	2,95	3,00	2,95	3,00
5.	2,50	2,50	2,50	2,45	10.	3,10	3,10	3,05	3,05

Tabelle V.

Rahm-Untersuchungen.

No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse	No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse
1.	21,40	21,435	−0,035	6.	29,65	29,720	−0,070
2.	15,00	15,054	−0,054	7.	21,05	21,112	−0,062
3.	15,05	15,112	−0,062	8.	30,00	30,035	−0,035
4.	20,00	20,102	−0,102	9.	12,45	12,458	−0,008
5.	24,80	24,845	−0,045	10.	10,25	10,294	−0,044
					Mittlere Differenz		−0,052 %

Für die genaue Untersuchung fettarmer Milch hat das „Molkereitechnische Institut Leipzig" Prüfer konstruiert, die sich von den Normal-Butyrometern dadurch unterscheiden, daß die Skala nur von 0—1 % geht; die einzelnen Teilstriche zeigen 0,01 % an. Am oberen Teil des Skalenrohres haben diese Magermilch-Butyrometer eine feine Durchbohrung, welche durch einen leicht verschiebbaren Gummiring nach Belieben geöffnet und geschlossen werden kann. Dieses Ventil dient zur Regulierung der im Innern des Apparates herrschenden Druckverhältnisse. Das Arbeitsverfahren ist das gleiche wie bei Vollmilch. Die in der nachstehenden Tabelle wiedergegebenen Untersuchungen wurden mit Hilfe dieser Magermilch-Butyrometer ausgeführt.

Tabelle VI.

Untersuchungen mit dem Magermilch-Butyrometer.

Magermilch.				Buttermilch.			
No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse	No.	Sinacid-Butyrometrie	Gewichtsanalyse	Differenz gegenüber der Gewichtsanalyse
1.	0,060	0,067	−0,007	4.	0,625	0,631	−0,006
2.	0,080	0,082	−0,002	5.	0,165	0,161	+0,004
3.	0,900	0,910	−0,010	6.	0,225	0,243	−0,018
					Mittlere Differenz		−0,005 %

Wie aus den vorstehenden Tabellen hervorgeht liefern alle Untersuchungen recht brauchbare Ergebnisse. Sämtliche Prüfungen vollzogen sich in glatter Weise; die Fettsäuren waren klar, lichtbrechend und scharf begrenzt. Pfropfenbildung zwischen Fett und wässeriger Flüssigkeit wurde nicht beobachtet. Während in der Regel ein Zentrifugieren von einer Minute vollkommen genügte, erwies es sich bei den Magermilchuntersuchungen als zweckmäßig die Proben nach dem Schleudern nochmals anzuwärmen, durchzuschütteln, ein zweites Mal zu zentrifugieren und erst dann abzulesen.

Zur Auflösung der sauren Milch empfiehlt es sich, kein Ammoniak zu verwenden, sondern konzentrierte Kalilauge, welche man unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise zugibt. Das Auftreten eines Geruches nach Heringslake zeigt den ausreichenden Alkalizusatz mit Sicherheit an. Bezüglich der konservierten Milch ist zu bemerken, daß sich die Untersuchungen auf normal konservierte Proben beziehen. Die Sahne wurde nicht direkt, sondern in entsprechender Verdünnung untersucht; zu den dazu gehörigen gewichtsanalytischen Kontrollbestimmungen wurden die gleichen Verdünnungen benutzt.

Grundbedingung für die Erzielung richtiger Ergebnisse ist natürlich sorgfältiges Arbeiten und die Verwendung einwandfreier Chemikalien. Beispielsweise wurde festgestellt, daß der Isobutylalkohol des Handels für die Ausführung der Sinacid-Butyrometrie meist unbrauchbar ist.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen komme ich zu dem Endergebnis, daß die Sichler'sche Sinacid-Butyrometrie in ihrer heutigen Gestalt eine Schnellmethode ist, die der anerkannten Gerber'schen Acidbutyrometrie gleichwertig ist.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

E. R. Posner und **William J. Gies:** Bilden die Mukoide Verbindungen mit anderen Eiweißkörpern? (Amer. Journ. Physiolog. 1904, **11**, 404—436.) — Die Mukoide sind Eiweißkörper, welche die Radikale von Thioglukonsäuren enthalten. Es ist zu vermuten, daß diese Säurereste Seitenketten bilden und mit anderen Radikalen sich zu verbinden vermögen, ohne ihre Verbindung mit dem Molekül zu trennen. Da die aus den Mukoiden darstellbaren Glukothionsäuren die Eigenschaft besitzen, sich mit Proteiden zu verbinden, wenn ihre Salze mit diesen zugleich gelöst und die Lösung angesäuert wird, so erschien es möglich, daß auch die Mukoide selbst sich unter günstigen Bedingungen mit anderen Eiweißkörpern verbinden. Um dies festzustellen, haben Verff. alkalische Lösungen von Sehnenmukoid mit Lösungen verschiedener Eiweißkörper gemischt und angesäuert. Die erhaltenen Niederschläge wurden ausgewaschen und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In der trockenen Substanz wurden Stickstoff, koagulierbares Eiweiß und Asche bestimmt. Die Versuche sind eingehend beschrieben und die Ergebnisse besprochen, die, kurz zusammengefaßt, folgende sind: Bei Gegenwart von Säure bildet Sehnenmukoid verhältnismäßig unlösliche Verbindungen mit Gelatine, Proteosen, Alkalialbuminat, Acidalbumin und den Eiweißkörpern in wässerigen Muskel- und Sehnenauszügen, Blutserum und Eiereiweiß. In dieser Beziehung verhält sich Mukoid wie Chondroitinschwefelsäure und die Glukothionsäuren von Glykoproteiden. Bei der Fällung von Mukoid aus Sehnen- oder anderen Gewebeauszügen mit Säure werden daher immer andere Eiweißkörper mitgerissen. Die Eiweiß-Mukoide besitzen die allgemeinen Eigenschaften des Sehnenmukoids; sie reagieren sauer, sind nahezu unlöslich in verd. Säure, liefern bei der Zersetzung reduzierende Substanz und Glukothionsäure und sind nicht koagulierbar in neutraler Lösung. Der Stickstoffgehalt der Verbindungen war immer höher als der des Mukoids. *G. Sonntag.*

E. Schulze: Über Methoden, die zur Darstellung organischer Basen aus Pflanzensäften und Pflanzenextrakten verwendbar sind. (Landw. Vers.-Stat. 1904, **59**, 344—354.) — Der Verf. macht eingehende Angaben über die bei der Abscheidung organischer Basen aus Pflanzensäften anwendbaren Methoden, insonderheit über die Trennung von Arginin, Histidin, Lysin, Cholin, Betain, Trigonellin, Stachydrin und Guanidin. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *A. Hebebrand.*

J. Effront: Wirkung der Amidosäuren auf die Diastase. (Bull. Soc. Chim. 1904, [3] **31**, 1230—1233.) — Auf Grund einer früheren Beobachtung, wonach Asparagin die Wirkung der Diastase auf Stärke sehr günstig beeinflußt, hat der Verf. Untersuchungen mit Amidosäuren und Säureamiden angestellt und gefunden, daß die günstige Wirkung dem Einflusse der ersteren Verbindungsform zuzuschreiben ist, während die reinen Säureamide im Gegenteile einen hemmenden Einfluß ausüben. Des weiteren stellte der Verf. fest, daß die Amine in gleicher Weise hemmend wirken, wie die Amide und daß die Wirkung der Amidosäuren eine bedeutend stärkere ist, als die der entsprechenden einfachen Säuren. Aus den Beobachtungen des Verf.'s ist zu entnehmen, daß die bei der Keimung der Samen entstehenden Amidosäuren eine gewisse Rolle bei der Ernährung des Keimlings, besonders in den ersten Entwickelungsstadien, spielen. *A. Hebebrand.*

H. M. Vernon: Schutzwert der Proteide und ihrer Spaltungsprodukte auf Trypsin (Journ. of Physiol. 1904, **31**, 346—358). In vorliegender Arbeit suchte Verf. festzustellen, ob eine Einwirkung zwischen Fermenten und Pro-

teiden stattfindet. Er verfuhr dabei in der Weise, daß er eine geringe Menge eines glycerinhaltigen Auszuges von Schweinepankreas bei Gegenwart von Natriumkarbonat und 1—4 % Proteiden oder anderen Substanzen etwa 1 Stunde bei 38° erwärmte, wobei das Gesamtvolumen nicht mehr als 5 ccm betrug. Das Gemisch wurde dann mit einer bekannten Menge fein zerstoßenen Fibrins in einem Zentrifugenröhrchen versetzt, das Röhrchen mit Wasser oder Natriumkarbonatlösung auf 10 ccm aufgefüllt, so daß die Einwirkung des Fibrins in Gegenwart von 4 % Natriumkarbonat stattfand und die Hälfte des Prozentsatzes an ursprünglichem Proteid mit dem Ferment gemischt war. Nachdem 80 % des Fibrins verdaut waren, wurde die verdauende Kraft des Trypsins in gewöhnlicher Weise bestimmt. Aus einem Kontrollversuch, bei dem der pankreatische Auszug und das Proteid direkt in eine Röhre mit gequollenem Fibrin gebracht wurde, war es möglich, die zerstörende Wirkung des Natriumkarbonats bei 38° festzustellen, sowie zu bestimmen, wie weit die verdauende Kraft des Trypsins bei Gegenwart von Proteiden beeinflußt wird. Verf. prüfte den schützenden Einfluß von Witte's Pepton, von verschiedenen Proteiden, von Zersetzungsprodukten der Proteide sowie die antitryptische Wirkung von Eialbumin. Er gelangt zu folgenden Ergebnissen: Der Schutzwert hängt gewöhnlich fast völlig von der Kraft ab, welche die Substanz zur Neutralisation des Alkalis besitzt, da sie dadurch letzteres unfähig macht, auf das Ferment einzuwirken. Die meisten Proteide haben praktisch denselben Schutzwert; bei Gegenwart von 1 % Proteiden wurden 27 % Trypsin, bei 2 % Proteiden 12 %, bei 4 % Proteiden 7 % Trypsin zerstört. Hydratisierte Proteide besitzen einen nur unbedeutend größeren Schutzwert als ursprüngliche Proteide und die Zersetzungsprodukte von hydratisierten Proteiden einen noch wenig größeren Schutzwert als diese. Wenn die sauren Radikale in den schützenden Substanzen durch das Alkali neutralisiert sind, verlieren diese ihre schützende Kraft über das Ferment. In gewissen Fällen besteht eine Verbindung zwischen Fermentmolekül und Proteid. So besitzt das Eialbumin eine höchst bemerkenswerte antitryptische Wirkung. Auch eine Mischung von Witte's Pepton mit einer zur Neutralisation genügenden Menge von Natriumkarbonat kann eine beträchtliche schützende Tätigkeit auf das Ferment ausüben. *Max Müller.*

Ina A. Milroy: Über den Einfluß inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glykose. (Zeitschr. physikal. Chem. 1905, **50**, 443—464.) — Von Stoffen, die eine Zunahme der Drehung bewirken, wurden zunächst einige dreibasische Säuren geprüft. Bei Phosphorsäurezusatz zu einer Glykoselösung (15 und 30 g Phosphorsäure + 15 g Glykose in 100 ccm) war die Zunahme der spezifischen Drehung gegenüber der zugesetzten Menge der Phosphorsäure nur gering; sie beträgt aber bei der doppelten Konzentration an Säure schon mehr als das Dreifache (+ 0,12 und + 0,41), wächst also erheblich schneller als diese. Arsensäure (10,75 und 21,5 g) wirkt etwas stärker (+ 0,29 und + 0,62) und zwar scheint die Zunahme der Drehung der Konzentration an Säure proportional zu sein. Borsäure läßt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht in größerer Konzentration anwenden (3,33); sie zeigt aber auch schon in geringerer Menge einen deutlichen Einfluß (Zunahme + 0,20). Anorganische Salze sind den Säuren in ihrem Verhalten sehr ähnlich, indem sie, soweit sie neutral oder sauer sind, gewöhnlich eine schwache Vermehrung des Drehungsvermögens der Glykose hervorrufen. Verf. hat folgende untersucht: Aluminiumacetat ergab eine Zunahme der spezifischen Drehung bei Zusatz von 2,756 g = + 1,21. Von den seltenen Erden rief nur das Cersulfat eine geringe Vermehrung hervor. Bleiacetat bewirkte eine Zunahme, die der Menge dieses Salzes ungefähr proportional ist (bei 18,7 g + 0,96). Natriumwolframat ist in geringer Menge so gut wie ohne Einfluß; dieser wächst jedoch nachher schneller als die Konzentration an Salz, bleibt aber doch immer nur gering. Ammoniummolybdat zeigt schon in geringer Menge einen kräftigen Einfluß (3,1 g bewirkte eine Zunahme um 2,31), der jedoch

mit der Konzentration an Salz nur langsam ansteigt. — Methylalkohol bewirkte eine mit dem Gehalt an Alkohol steigende Rotationsvermehrung; wenn man aber die mit Alkohol versetzte Zuckerlösung von Zeit zu Zeit polarisiert, so findet man, daß die Vermehrung des Drehungsvermögens nicht konstant bleibt, sondern ihren Wert ändert, bis sie nach 48—72 Stunden konstant geworden ist. Äthylalkohol verhält sich sehr ähnlich. Beim Propylalkohol trat eine neue Erscheinung auf: Die Zunahme der Drehung wächst nicht weiter, sondern nimmt ab. Beim Isopropylalkohol ist die Drehung weniger von der Konzentration abhängig als bei den anderen Alkoholen. Wie die Alkohole, wirkte auch Aceton. Oberhalb einer bestimmten Konzentration von Aceton, die zwischen 23,9 und 31,9 liegt, zeigte sich ein Ansteigen, unterhalb derselben ein Fallen der Rotationszunahme mit der Zeit. Acetaldehyd verhielt sich wie das Aceton in geringer Konzentration. Bei Glycerin ist die Zunahme der spezifischen Drehung nicht sehr bedeutend; sie scheint der Konzentration an Glycerin proportional zu sein. Von Stoffen, die eine Verminderung des Drehungsvermögens bewirken, wurden die folgenden untersucht; die Ergebnisse waren bei einer Konzentration der Glykose von 15 g folgende:

	Konzentration des Zusatzes g	Verminderung °		Konzentration des Zusatzes g	Verminderung °
Kaliumhydroxyd	1,4—2,8	5,13—10,54	Borax	5,788	4,25
Natriumhydroxyd	1,25—2,5	5,12—10,88	Quecksilberchlorid	1,25—3,75	0,17—0,19
Baryumhydroxyd	0,846—2,539	2,31— 6,60	Anilinchlorhydrat	9,76	1,72
Äthylamin	10,35	9,46	Dimethylanilinchlor-		
Diäthylamin	5,5	4,00	hydrat	7,0	0,38
Trimethylamin	4,475	1,38	Phenol	4,0	0,62
Pyridin	7,0	0,79	Pyrogallol	4,77	0,19

Die Stoffe sind größtenteils Basen oder Salze derselben, die in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten werden. Je stärker die Basen sind, desto größer und schneller ist die Rotationsverminderung. *G. Sonntag.*

E. Roux: Über die Multirotation der Zuckerarten. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904/05, **22**, 585—593). Auf Grund seiner Versuche über die Umwandlung der α- und γ-Modifikation der Glykose und Laktose in die β-Formen kommt Verf. zu nachstehenden Schlüssen: Die γ-Formen von schwachem Drehungsvermögen folgen demselben logarithmischen Gesetz wie die α-Formen mit hohem Drehungsvermögen; die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind die gleichen bei beiden Formen; Mischungen der α- und γ-Form zeigen keine Multirotation; die Anfangsdrehung der gewöhnlichen Glykose in 5 %-iger Lösung bei 15° ist + 109°. Um die Anfangsdrehung eines Multirotation zeigenden Zuckers zu bestimmen, genügt es, zwei Beobachtungen zu bestimmten Zeiten (z. B. ½ Stunde und 1½ Stunden) nach der Auflösung zu machen und die konstante Enddrehung zu bestimmen. Aus der vom Verf. entwickelten Formel $\log A = \frac{t' \log y - t \log y'}{t' - t}$ läßt sich dann die Anfangsdrehung berechnen (A der Unterschied zwischen der Enddrehung und der Anfangsdrehung, y und y' die Unterschiede von der Enddrehung zu den Zeiten t und t'). *G. Sonntag.*

Gunnar Heikel: Über die Birotation der Galaktose. (Liebig's Annalen 1904, **338**, 71—104.) — Die wahrscheinlichste Erklärung der Erscheinung der Birotation beruht auf der Annahme, dass in den Lösungen von verschiedenem Drehungsvermögen der Zucker in zwei verschiedenen stereoisomeren, „laktonartigen" Formen vorhanden ist, die leicht — möglicherweise unter intermediärer Bildung der Aldehydform — ineinander übergehen. Unterstützt wird diese Annahme durch

Behrend und Roth (Liebig's Annalen 1902, **331**, 359), die durch Behandlung von frisch bereiteten, hoch polarisierenden Lösungen der Glykose in Pyridin das α-Pentacetat, von Lösungen mit konstantem Drehungsvermögen β-Pentacetat und ein Gemisch aus α- und β-Pentacetat erhielten. Verf. untersuchte in derselben Weise die Galaktose. Eine bei 0° hergestellte Lösung in wasserfreiem Pyridin zeigte die konstante Enddrehung $[\alpha]_D = 55,6^0$. Durch Acetylierung von Galaktose in Pyridin bei 0° wurde ein nicht krystallisierendes Pentacetat von $[\alpha]_D = +71,8^0$ erhalten, die Acetylierung bei Zimmertemperatur ergab die bekannte β-Pentacetylgalaktose ($[\alpha]_D = 8,1^0$) und einen unkrystallisierbaren Mutterlaugenrückstand vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 60,8^0$. Bei der Acetylierung der in Pyridin gelösten Galaktose in der Siedehitze wurde das β-Acetat und ein Rückstand von $[\alpha]_D = 22,8$ bis $28,6^0$; bei der Acetylierung der bei 50 bis 60° gelösten Galaktose bei 0° wurde β-Acetat und ein Produkt von $[\alpha]_D$ im Mittel $= 49,7^0$ gewonnen. Beim Acetylieren der Galaktose in Pyridin entsteht also das wasserunlösliche β-Pentacetat und nebenbei wasserlösliche, wahrscheinlich unvollständig acetylierte Nebenprodukte und zwar am meisten, wenn die Acetylierung in der Siedehitze vorgenommen wird. Von diesen ist das mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 71,8^0$ wohl als eine fast reine α-Pentacetylgalaktose aufzufassen, während aus dem Verhalten der übrigen auf das Vorhandensein einer dritten isomeren Form, γ-Pentacetylgalaktose, zu schließen ist. Das Vorhandensein der dritten Modifikation wird ferner dadurch wahrscheinlich gemacht, daß Galaktose in Pyridinlösung sowohl Birotation wie Halbrotation zeigt; die feste krystallinische Galaktose löst sich in Pyridin mit dem hohen Drehungsvermögen $[\alpha]_D =$ etwa 170°, das beim Stehen der Lösung sich allmählich auf 59,3° vermindert; durch Erhitzen sinkt es weiter auf 31° um nach dem Erkalten allmählich wieder den Wert 59,3° anzunehmen. Aus den weiteren Untersuchungen scheint sich zu ergeben, daß der γ-Pentacetylgalaktose die Aldehydformel, den α- und β-Verbindungen die Laktonformel zuzuschreiben ist. Die hochdrehende Galaktose geht mit hohem spezifischem Drehungsvermögen (etwa 170°) in Lösung; beim Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur geht sie teilweise in β- und γ-Galaktose über unter Abnahme der spez. Drehung, die für das Gleichgewicht 59,3° beträgt. Bei Siedetemperatur nimmt die Menge der γ-Galaktose beträchtlich zu, beim Abkühlen stellte sich das Gleichgewicht wieder her. Der Versuch, die verschiedenen Pentacetate in die entsprechenden Methylgalaktoside überzuführen ergab, daß in allen Fällen dasselbe Gemisch der bekannten Methylgalaktoside erhalten wurde. *G. Sonntag.*

Robert Behrend: Über die Birotation der Glykose. (Liebig's Annalen 1904, **338**, 105—107). — Durch den Nachweis, daß bei der Acetylierung der Galaktose in Gegenwart von Pyridin mindestens drei verschiedene Modifikationen der Galaktose anzunehmen sind (s. das vorstehende Referat), gewinnt die Annahme von Behrend und Roth, dass auch die Glykoselösungen in Pyridin eine dritte, vermutlich die Aldehydform enthalten, an Wahrscheinlichkeit; es soll daher das Verhalten der Glykose in Pyridinlösung mit Bezug hierauf noch eingehender erforscht werden. Verf. führt noch einen Versuch an, der angestellt wurde, um dem Einwande zu begegnen, daß es sich bei der Birotation der Glykose in Pyridin vielleicht doch um eine Hydratisierung handele. 1 g wasserfreie Glykose wurde in etwa 40 g Pyridin bei 0° unter sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit gelöst; das Pyridin war über Kali destilliert und über festem Kali aufbewahrt. Die Drehungswerte zeigen, daß eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Wenn es sich um eine Hydratisierung durch geringe Mengen von Feuchtigkeit handelte, so hätte der Vorgang nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung zweiter Ordnung verlaufen müssen. Es ist ohnehin wenig wahrscheinlich, daß das Wasser, welches Kali dem Pyridin etwa nicht entziehen konnte, von der Glykose aufgenommen werden sollte. Beim Acetylieren bei 0°, nachdem die Lö-

sung konstantes Drehungsvermögen angenommen hatte, wurde entsprechend den früher erhaltenen Ergebnissen β-Glykosepentacetat gewonnen. *G. Sonntag.*

A. Fernbach und **J. Wolff:** Untersuchungen über die Koagulierung der Stärke. (Annales Instit. Pasteur 1904, **18**, 165—180.) — Verff. haben in grünen Getreidekörnern und Kleeblättern neben der Amylo-Diastase eine Amylo-Koagulase entdeckt, die Lösungen von Stärke zum Gerinnen bringt. Beide Enzyme sind in einer Lösung enthalten, die man durch wässerige Extraktion der mit Sand zerriebenen Pflanzenteile erhält. Auch im Grün- und Darrmalz ist die Koagulase enthalten und kann aus ihm durch Wasser ausgezogen werden. In Stärkelösungen, die durch 3—4-stündiges Erhitzen auf 135° hergestellt werden, bewirkt der Malzauszug eine Trübung, die bei 8° schneller als bei 22° eintritt. Durch Erhitzen der Auszüge auf Temperaturen zwischen 60—63° wird die Wirksamkeit der Koagulase, nicht aber die der Diastase aufgehoben. Die Gerinnung erfolgt schneller in konzentrierteren Stärkelösungen, die nicht zu lange und nicht bei zu hoher Temperatur gehalten worden sind. In konzentrierteren Lösungen entsteht zunächst ein leichter Schleier und später scheiden sich Flocken aus, in verdünnten Lösungen entsteht ein feiner pulveriger Niederschlag. Sehr schnell — schon nach einer halben Stunde — gerinnen 4—4,5 %-ige Stärkelösungen, die mit 1/20 ihres Volumens eines 10%-igen Malzauszuges versetzt werden. Säuren und Alkali wirken schon in Spuren hemmend auf die Koagulase; dagegen begünstigt ein Gehalt der Lösung von 80 Millionstel Alkali die Koagulation. Der in den Stärkelösungen durch die Koagulase erzeugte Niederschlag löst sich in heißem Wasser fast völlig. Der unlösliche Rückstand besteht vielleicht aus der von Maquenne beschriebenen Amylocellulose. *A. Spieckermann.*

A. Fernbach und **J. Wolff:** Über die diastatische Koagulation der Stärke. (Compt. rend. 1904. **139**, 1217—1219; 1905, **140**, 95—97). — Neuerdings haben die Verff. festgestellt, daß, während bei der Behandlung von Kartoffelstärkekleister mit Malzauszug stets Koagulation eintritt, Auszüge von ungemalzter Gerste, Weizen und Roggen diese Wirkung nicht zeigen (vergl. **Z.** 1904, **8**, 703; 1905, **9**, 219 und 549). Der Grund hierfür ist der, daß nur solche Auszüge eine koagulierende Wirkung ausüben können, in denen gleichzeitig Amylase und Koagulase vorhanden sind, da die Gegenwart eines verflüssigenden Enzyms (Amylase) hierzu notwendig ist, das in den Auszügen von ungemalzter Gerste, Weizen und Roggen fehlt. Versetzt man Stärkekleister mit diesen Auszügen, so tritt Koagulation ein, wenn man Malzauszug hinzufügt, in dem die Koagulase durch Erhitzen auf 75° zerstört ist. Haferauszug, der keine Koagulase, aber ein verflüssigendes Enzym enthält, wirkt ebenso. Diese Beobachtungen liefern ein Verfahren zum Nachweis eines koagulierenden oder eines verflüssigenden Enzyms in pflanzlichen Auszügen. Bei den erwähnten Versuchen kann der Zusatz des erhitzten Malzauszuges vor oder nach dem des koagulierenden Auszuges erfolgen; setzt man ihn vorher zu, so darf man nicht zu lange mit dem Zusatz des koagulierenden Auszuges warten, da sonst die Verflüssigung zu weit geht und die Koagulation nicht mehr stattfindet. Deshalb ist auch eine deutliche Koagulation nicht mit einem durch Malzamylase verflüssigten Kleister zu erzielen, dagegen wird diese vollständig erreicht, wenn der Kleister durch Hitze unter Druck verflüssigt ist. Es ergibt sich daraus, daß die Koagulation der Stärke nur möglich ist, wenn sie sich in einem ganz bestimmten Verflüssigungszustande befindet, der sowohl durch ein verflüssigendes Enzym wie künstlich erzeugt werden kann. — Die aufeinanderfolgenden Wirkungen der beiden Enzyme können noch vollständiger getrennt werden, indem man zuerst die eine und dann, nachdem diese durch Erhitzen zerstört worden ist, die andere wirken läßt. Stärkekleister, mit Gerste-, Weizen-, oder Roggenauszügen versetzt, nach 20 Minuten zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit Malzauszug, der vorher auf 75° erwärmt worden war, gemischt, koaguliert wie ge-

wöhnlich. Läßt man den Malzauszug bei einer Temperatur von 60 bis 70° einwirken, so bedarf es nur einer äußerst geringen Menge. Die bei der diastatischen Bildung der Amylocellulose beobachtete Erscheinung zeigt sich hier ebenfalls: wenn die Koagulation einmal „angeregt" ist, setzt sie sich weiter fort, selbst wenn die Enzyme zerstört sind; sie kann jedoch durch einen Überschuß von Malzauszug aufgehalten werden, wodurch die Stärke auch bei gewöhnlicher Temperatur verzuckert wird. Dasselbe wird erreicht, wenn man die Temperatur auf 60° hält. Auch die Bildung der Amylocellulose läßt sich verhindern in einem Kleister, dem kein Enzymauszug zugesetzt wurde, indem man ihn auf 60° hält, obgleich sich bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einer Stunde beträchtliche Mengen bilden. *G. Sonntag.*

A. Kldiaschwili: Über die Einwirkung von einigen Fettsäuren auf Stärke. (Vorläufige Mitteilung.) (Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1904, **36**, 905—908.) — Nachdem Verf. zu der Meinung gekommen war, daß die Stärke unter der Einwirkung organischer Säuren: Ameisen-, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, reinem Triacetester analoge Produkte geben muß, machte er sich an das Studium ähnlicher Reaktionen und gelangte zu folgenden Ergebnissen: Bei der Einwirkung von absoluter oder 90%-iger Ameisensäure auf Stärke wurden völlig gleich zusammengesetzte Ester dieses Kohlenhydrates erhalten, welche sich in heißen Ameisen-, Karbol- und Monochloressigsäuren lösten und in Wasser unlöslich waren. Zur Darstellung des zusammengesetzten Ameisensäureesters mischte Verf. 1 Teil Stärke mit 2 oder 3 Teilen absoluter oder 90%-iger Ameisensäure und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler. Beim Erhitzen bildet sich eine einheitliche, gelblich gefärbte, syrupartige Masse. Nachdem die Stärke völlig aufgelöst war, wurde die dickliche Masse in eine große Menge kalten destillierten Wassers gegossen, wobei sich eine schöne weiße teigartige Masse bildete, die sich in einem zusammenhängende Stücke zu Boden setzte. Auf diese Weise gelang es Verf. aus dem Reaktionsprodukte verschiedene wasserlösliche und Fehling'sche Lösung reduzierende Substanzen abzusondern. Zwecks vollständiger Entfernung dieser Nebenprodukte wurde der erhaltene Ameisenester mehrfach mit Wasser behandelt und darauf mit Alkohol entwässert, wobei eine harte, etwas durchsichtige gelbliche Masse erhalten wurde, die beim Verreiben im Mörser ein schönes weißes Pulver gab. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Ameisensäureester eine amorphe glasähnliche Substanz ist. Der lufttrockene Ester schmilzt nicht beim Erhitzen; er fängt bei 200° an sich nur leicht zu bräunen und verwandelt sich fast ganz in wasserlöslichen Dextrinester. Mit Jod gibt der Ameisensäureester keine Reaktion, nach dem Verseifen mit Laugen jedoch wird die Stärke regeneriert und gibt mit Jod eine starke Blaufärbung. Der Säuregehalt des Ameisensäureesters betrug im Mittel aus je 3 Bestimmungen:

Mit absoluter Säure erhalten	über Schwefelsäure getrocknet .	23,22 %
	bei 100° getrocknet	24,18 „
Mit 90%-iger Säure erhalten	über Schwefelsäure getrocknet .	21,32 „
	auf 200° erwärmt, in Dextrinester verwandelt (etwas verkohlt) .	22,66 „

Auf Grund der Molekularbestimmung nach Raoul und der Elementaranalyse des erhaltenen Esters kommt Verf. zu dem Schluße, daß derselbe ein zusammengesetzter Ameisensäureester, ein Monoformiat der Stärke, ist, welcher entweder der Formel $(C_7H_{10}O_6)_6$ oder $(C_7H_{10}O_6)_6 + H_2O$ entspricht. Um bestimmen zu können, welcher Formel der Ester entspricht und ob man als Molekularformel der Stärke $(C_6H_{10}O_5)_6 + H_2O$ annehmen kann, ist nach Verf. die Untersuchung noch genauer anzustellen und zu beweisen, daß der erhaltene Ester wirklich ein chemisches Individuum ist. Nach Verf. können dem Stärkeester verschiedene Dextrinester beigemengt

sein, da in der Tat beim Darstellen des Stärkeesters aus 90%-iger Ameisensäure ein Ester des gewöhnlichen Dextrins gebildet wird. Verf. hat bei der Einwirkung von Mono-, Di- und Trichloressigsäure auf Stärke dem Monoformiate der Stärke analoge Produkte erhalten. Die durch Erhitzen der Stärke mit den Säuren auf dem Wasserbade erhaltenen syrupösen Massen wurden ebenfalls in Wasser gegossen zwecks Entfernung der Säuren und reduzierender Stoffe. Der Trichloressigester ist teilweise löslich in Wasser und zersetzt sich leicht; nach dem Waschen mit Laugen gibt er mit Jod eine gemischte, unbestimmte Reaktion. Mono- und Dichloressigester sind in Wasser unlöslich; Monochloressigester gibt eine deutliche Dextrinreaktion, während der Dichloressigester überhaupt keine Färbung mit Jod gibt. Ohne Verseifung geben die genannten Ester mit Jod keine Färbung. Mono- und Dichloressigester lösen sich in vielen Lösungsmitteln, in denen sich Fett-Substanzen lösen, hauptsächlich in Aceton. Der Säuregehalt der über Schwefelsäure getrockneten Ester war folgender:

	Gefunden	Berechnet
Monochloressigsäureester	42,53 %	39,49 %
Di- „	49,42 „	47,09 „
Tri- „	49,11 „	52,29 „

A. Rammul.

Viktor Grafe: Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte. (Monatsh. f. Chemie 1904, **25**, 987 bis 1029.) — Verf. beschreibt nach einer Literaturübersicht seine Untersuchung von Sulfitzelluloseablauge, aus der es ihm gelang, Vanillin zu isolieren, und teilt eine neue Darstellungsweise der Holzsubstanz (Lignin) aus Holz mit. Die Untersuchungsergebnisse sind im wesentlichen folgende: Die Reaktionen der Holzsubstanz (Gelbfärbung mit Anilinsalzen, Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure und Färbungen mit anderen Phenolen) sind Färbungen, welche diese Körper durch Zusammentreten mit den Bestandteilen der Holzsubstanz bilden, wobei die Salzsäure vermittelnd wirkt. Die Holzsubstanz ist kein chemisches Individuum, sondern besteht vornehmlich aus Vanillin, Methylfurfurol und Brenzkatechin, ferner Koniferin, die zum Teil mit der Cellulose der Membran in ätherartiger Bindung stehen, zum Teil im Harz aufgenommen sind und zum geringsten Teile frei sich in der Membran finden. Die ätherartige Bindung ist durch Hydrolyse mittels verdünnter Säuren oder Alkalien zu lösen. Da aber durch dieses Verfahren Furfurol aus den Pentosen des Holzes gebildet wird, so wurde, um dieses zu vermeiden, das Holz mit Wasser bei 180° im geschlossenen, luftleeren Raum oder mit dem elektrischen Strom in der Wärme behandelt. Das Auftreten kleiner Mengen von Koniferin im Holz konnte mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt werden. Die Grünfärbung des Holzes mit konzentrierter Salzsäure (oder Bromwasserstoffsäure) ist höchst wahrscheinlich dem Methylfurfurol in Verbindung mit dem Koniferin zuzuschreiben. Die Intensität der Färbungen mit den Holzreagenzien erklärt sich einerseits aus der Empfindlichkeit der Phenolfarbstoffe überhaupt, andererseits aus der außerordentlich feinen Verteilung dieser Stoffe durch das Harz und aus der Fähigkeit der Cellulose, eingedrungene Substanzen mit äußerster Zähigkeit festzuhalten. Die mittlere Methylzahl der Holzsubstanz ist 48. Die Möglichkeit einfacher Darstellung von Methylfurfurol und Brenzkatechin aus der Cellulose sowie der Umstand, daß nichts gegen die gleiche Provenienz auch des Vanillins in der verholzten Membran spricht, machen die Entstehung der Holzsubstanzen aus der Cellulose sehr wahrscheinlich. Die genannten (Wiesner'schen) Reaktionen sind somit untrügliche Kennzeichen für Verholzung. *G. Sonntag.*

Alessandro Baldoni: Ein Beitrag zur biologischen Kenntnis des Eisens. (Arch. f. exper. Pathol. und Pharmakol. 1905, **52**, 61—69.) — Neuere Beobachtungen und Untersuchungen haben zu der Überzeugung geführt, daß das

Eisen unabhängig von der Blutbildung für die Ernährung der Gewebe ein notwendiger Bestandteil ist; für die Pflanzen ist diese Tatsache sichergestellt. Dafür, daß auch tierische Gewebe das Eisen nicht entbehren können, ist dagegen ein direkter Beweis noch nicht geliefert. Verf. hat zu diesem Zweck den indirekten Weg eingeschlagen, der in dem Nachweis besteht, daß es kein hämoglobinfreies Tier oder tierisches Gewebe gibt, in dem Eisen nicht vorkommt. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Hornhaut und die Linse des Auges vom Rind und auf das Fleisch des Flußkrebses. Die Hornhaut von 5 Proben Rindsaugen enthielt in 100 g 5,5—7,5 mg oder in der Trockensubstanz 30,0—38,4 mg Eisen, die Linse dieser Augen 0,5—0,9 mg oder in der Trockensubstanz 1,3—2,5 mg Eisen. Hiernach erscheint es doch sicher, so klein auch der Eisengehalt dieser blutlosen Gewebe ist, daß er kein zufälliger ist, sondern einen notwendigen Bestandteil für sie bildet. — Für den Eisengehalt des Flußkrebses ergeben sich folgende Zahlen in 100 g: In der Leber 7,8—10,3 mg oder in der Trockensubstanz 16,3—24,9 mg und im Fleisch 2,1 — 3,0 mg oder in der Trockensubstanz 11,6—16,0 mg Eisen. Verf. fand in der isländischen Flechte (Cetraria islandica), die sorgfältig ohne Berührung mit eisernen Gegenständen gesammelt, von fremden Bestandteilen befreit und zweimal mit Wasser kurz abgespült wurden, in 100 g der Flechte 8,8—25,0 mg oder in der Trockensubstanz 9,2—28,5 mg Eisen. Im wässerigen Auszuge von 100 g Flechte wurden im Mittel 2,9 mg Eisen gefunden, sodaß nur etwa 14 % der Eisenmenge in Lösung gegangen war. Noch weniger (rund 7 %) wurde gelöst, wenn die Flechte vorher bei 110° getrocknet war. *G. Sonntag.*

Ed. Jalowetz: Die Isomaltose. (Zeitschr. angew. Chem. 1905, **18**, 171.) — Eine Hervorhebung des Anteils, den Verf. zu der von Ost (Z. 1905, **9**, 220) geklärten Frage der Existenz der Isomaltose Lintner's geliefert hat.

Lévy: Über die Rückbildung des Stärkekleisters. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1905, **22**, 658—662.) — Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Arbeiten von Lindet, Maquenne, Fernbach und Wolff über diesen Gegenstand.

R. Greig Smith: Über den bakteriellen Ursprung des Pflanzengummis. (Journ. Soc. Chem. Industry 1904, **23**. 972—975.) — Vergl. Z. 1904, **8**, 705.

J. Lewinski: Über den Gehalt des Blutplasmas an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen. (Arch. Physiol. 1903, **100**, 611; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 41.)

A. Grober: Über die Wirkung gewisser Antiseptika auf das Pepsin. (Arch. Physiol. 1904, **104**, 109; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 286.)

K. Andrlik: Darstellung der Glutaminsäure aus Abfalllauge von der Entzuckerung der Melasse. (Listy cukrovarnické 1903, **22**, 125; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 3.)

Ehrlich: Über das Isoleucin. (Zeitschr. Zuckerind. 1904, **54**, 775; Chem.-Ztg. 1904, **28**, Rep. 204.)

Rudolf Ofner: Über die Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Zucker. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 3362—3363.) — Vergl. Z. 1905, **10**, 301.

A. G. Green: Über die Konstitution der Cellulose. (Zeitschr. Farben- und Textil-Chem. 1904, **3**, 97; Chem.-Ztg. 1904, **28**, 115.)

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nährmittel.

A. Schmitt: Einiges über die forensische Bedeutung der Haare für die Fleischbeschau. (Zeitsch. f. Fleisch- und Milchhyg. 1904, **14**, 260—262.) — Die Haare sämtlicher Tierarten besitzen ganz charakteristische Merkmale und haften sehr leicht an Gegenständen. Dies gilt namentlich für das Reh- und Ziegenfleisch, deren Oberfläche eine stark klebrige Beschaffenheit besitzt. Ziegen- und Rehhaar zeigen ein ganz verschiedenes mikroskopisches Bild, sodaß ein Blick in das Mikro-

skop zur Feststellung, ob Ziegen- oder Rehhaar vorliegt, genügt. Diese Verschiedenheit beruht in der eigentümlichen Struktur der Marksubstanz der beiden Haare, wie denn überhaupt die Unterscheidung der Haare der einzelnen Tiergattungen auf dem Verhalten des Markes beruht, denn letzteres zeigt von den drei Haarsubstanzen stets die größten Verschiedenheiten. Die mikroskopische Untersuchung gestaltet sich sehr einfach. Es genügt, die Haare ohne weiteren Zusatz, höchstens von Wasser und Glycerin, bei schwacher Vergrößerung (50-fach) zu untersuchen. Stark pigmentierte Ziegenhaare zeigen ihre feinere Struktur nur nach vorheriger Aufhellung mit Wasserstoffsuperoxyd oder konzentriertem Chlorwasser. Die Haaruntersuchung ist auch noch deshalb wertvoll, weil sie sich nicht allein auf frische Fleischproben, sondern ebenso gut auf stark durch Fäulnis zersetzte oder bereits gekochte Fleischstücke erstrecken kann, denn die Haare verändern ihre Struktur weder durch Fäulnis noch durch Kochhitze. Verf. konnte in einem gerichtlichen Falle durch die mikroskopische Bestimmung der Haare, die sich an einem eingelieferten Fleischstück befanden, feststellen, daß nicht Ziegen-, sondern Rehfleisch vorlag. *Max Müller.*

E. Poulsson: Über das „Isokreatinin" und dessen Identität mit Kreatinin. (Arch. experm. Pathol. u. Pharmak. 1904, **51**, 227—238.) — Vor einigen Jahren ist von Thesen (Zeitschr. physiol. Chem. 1897, **24**, 1) ein neues, aus Fischfleisch dargestelltes und Isokreatinin genanntes Kreatinin beschrieben worden, das große und wichtige Verschiedenheiten von dem gewöhnlichen Kreatinin aufweist. Als Hauptunterschiede werden besonders erwähnt, daß das Isokreatinin „immer gelb" und 2—3-mal so löslich in Wasser wie Kreatinin sei, mit Pikrinsäure keinen Niederschlag gebe und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kein Methylguanidin liefere, ein sehr bemerkenswerter, auf tiefgreifender Verschiedenheit der Konstitution des Kreatinins und „Isokreatinins" bestehender Unterschied sei ferner die Eigenschaft des letzteren, durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht aufgeschlossen zu werden, sodaß die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl nicht durchführbar sei. In der Absicht, diese anscheinend sehr interessante Substanz genauer zu studieren und womöglich Abbauprodukte zu erhalten, hat Verf. sie aus Dorschfleisch in größerer Menge nach dem von Thesen angegebenen Verfahren dargestellt und untersucht. Er kam dabei zu dem Ergebnis, daß die Angaben Thesens unrichtig sind und daß das „Isokreatinin" keine neue Substanz, sondern einfach das altbekannte, mit irgend einem Farbstoff verunreinigte Kreatinin ist. *Max Müller.*

M. Müller: Der Reifungsprozeß des Fleisches (Zeitschr. f. Fleisch- und Milchhyg. 1904, **14**, 217—221 u. 337—339.) — Die durch den Reifungsprozeß am Fleische der Schlachttiere nach dem Absterben der Muskelzellen hervorgerufenen Veränderungen hinsichtlich des Genußwertes bestehen darin, daß die anfangs zähe, saft- und geschmacklose Beschaffenheit der Muskulatur in eine zarte, saftige und wohlschmeckende umgewandelt wird. Der in frisch geschlachtetem Zustande glasig glänzende und durchscheinende Muskel wird trübe und undurchsichtig, wobei sich gleichzeitig seine Elastizität immer mehr und mehr verringert. Die Reaktion des lebenswarmen Muskels ist neutral bezw. amphoter, schlägt jedoch bald in eine saure um und bedingt hierdurch eine Gerinnung des Myosins „die Totenstarre", die dann später wieder infolge Zunahme des Säuregrades „gelöst" wird. Die saure Reaktion nimmt bei dem in den Kühlhäusern aufbewahrten Fleisch ständig an Stärke zu und erreicht etwa am achten Tage einen solchen Grad, daß die Muskelmassen nunmehr einen eigenartigen aromatisch säuerlichen Geruch besitzen, der durchaus keine Beziehung zu einem Fäulnisgeruch hat. Das ätiologische Wesen des Reifungsprozesses steht somit in keinem ursächlichen Zusammenhang mit dem Fäulnisvorgang, noch irgendwelcher sonstigen bakteriellen Tätigkeit. Von dieser Erkenntnis ausgehend, hatte schon Forster in Übereinstimmung mit den Ansichten du Bois-Reymond's und anderer

Physiologen seine Meinung dahin ausgesprochen, daß die Ursache dieses Vorganges in einer rein fermentativen Wirkung zu suchen sei. Später erbrachte Salkowski den einwandfreien Beweis, daß auch noch nach Abtötung des Protoplasmas bei vollständiger Behinderung jeglichen Bakterienwachstums und jeder Bakterientätigkeit tiefgehende hydrolytische Spaltungen in den Organen der Tiere vor sich gehen. Diese von Salkowski in ihrer Gesamtheit als „Autogestion" der Organe, von Jacoby als „Autolyse" bezeichneten Spaltungsvorgänge beruhen auf der Einwirkung ungeformter, löslicher von der lebenden Zelle selbst gebildeter Enzyme, die auch nach dem Absterben des Protoplasmas weiter spaltend wirken, während die durch das lebende Protoplasma selbst bedingten Oxydationen und Synthesen durch das Absterben der Zelle zum Stillstand kommen. Mit Recht konnte deshalb erwartet werden, daß der Reifungsvorgang des Fleisches in innigem Zusammenhang mit der fermentativen Tätigkeit der Autolyse stehen würde. In der Tat haben denn auch die vom Verf. mit dem Fleische von Schlachttieren angestellten Versuche ergeben, daß Fleischstücke, die vollkommen steril aufbewahrt wurden, sowohl bei 20° als auch noch bei 0° nach bestimmten Zeiten alle Eigenschaften des gereiften Fleisches zeigen. Es ist mithin als feststehend zu betrachten, daß der Reifungsprozeß des Fleisches nur durch die Einwirkung jener fermentativen Tätigkeit hervorgerufen wird, die das Wesen der Autolyse bedingt. Der Prozeß der Autolyse ergreift die in den Kühlhäusern aufbewahrten Muskelmassen und wird weder durch die Austrocknung der oberflächlichen Fleischschichten noch durch die in den Kühlräumen herrschende Temperatur von 2—6° zum Stillstand gebracht, wohl aber wird der Ablauf der Autolyse durch die niedere Temperatur verlangsamt, infolgedessen bedarf es zu einer ausgesprochenen Reifung des Fleisches einer zwei- bis dreiwöchigen Autolysierung der Muskelmassen in den Kühlräumen.

Max Müller.

Agerth: Über die Ausführung des Prof. Emmerich'schen Fleischkonservierungsverfahrens. (Zeitschr. Fleisch- und Milchhygiene 1904, **14**, 302 bis 303.) — Die Dauerfleischgesellschaft zu Berlin, an welche Prof. Emmerich sein Patent zur Konservierung von Fleisch verkaufte, veranlaßte den Verf. das Verfahren an einem geschlachteten Ochsen ausführen zu lassen. Nach der Patentschrift soll durch Ausspülen der großen Blutgefäße mit einer Essigsäurelösung die Fäulnis verhindert und dadurch eine größere Haltbarkeit des Fleisches erzielt werden, da Prof. Emmerich durch Versuche festgestellt haben will, daß bei der Fleischfäulnis die Infektion im wesentlichen von den größeren Blutgefäßen aus erfolgt. Zur Ausführung des Verfahrens bedient sich die erwähnte Gesellschaft eines Irrigators, in dessen Schlauchleitung ein gabelförmiges Mittelstück eingeschaltet ist, wodurch der Apparat in zwei Leitungen endet. Von diesen läuft die eine in eine gläserne birnförmige Kanüle aus und ist zur Zuführung der Flüssigkeit bestimmt. An den Enden der beiden Schläuche sowie vor dem gabelförmigen Schaltstück sind Schlauchklemmen angebracht. Zu der Spülung wurden ungefähr 6 l abgekochten Wassers verwendet, dem etwa $1^1/_2$ % der von der Gesellschaft gelieferten Essenz (Eisessig?) zugesetzt war. Hierdurch sollte eine Konservierung von 14 Tagen eintreten. Geruch und Geschmack nach Essig sollen in zwei Tagen verschwinden. Bei einer schon am folgenden Tage angestellten Kochprobe, bei welchem Stücke von einem gespülten Vorderviertel und einem nicht gespülten geprüft wurden, konnte ein Unterschied im Geschmack kaum gemacht werden. Das nach dem Emmerich'schen Verfahren behandelte Fleisch hielt sich in Farbe und Beschaffenheit gut. Es herrschte jedoch eine Witterung, bei der sich auch nichtbehandeltes Fleisch 14 Tage lang, ohne zu verderben, aufbewahren läßt.

Max Müller.

M. Prettner: Konservierung der Selchwaren und Schinken mittels einer neuen Einkapselungsmethode. (Zeitschr. Fleisch- und Milchhygiene 1904, **14**, 154—155.) — Der Prager Schlächter Mraz hat eine Einkapse-

lungsmethode zur Konservierung der verschiedensten Fleischwaren erfunden, die auch schon praktisch angewendet wird. Die verwendete Masse ist biegsam, gelblich von Farbe, dünn und verleiht den Waren ein schönes Aussehen; sie besteht hauptsächlich aus Leimgelatine und Glyzerin; die genaue Zusammensetzung sowie die Zubereitung sind Geheimnis des Erfinders. Verf. hat nun mehrere Waren, nämlich Konserven, Selchfleisch, Leber-Salami und ungarische Salami, die vor geraumer Zeit nach diesem Verfahren konserviert worden waren, bakteriologisch untersucht. Die einzelnen Stücke wurden zunächst auf ihren Keimgehalt geprüft, wobei als Nährböden Agar, Gelatine und Blutserum verwendet wurden; weiter wurde festgestellt, ob die benutzte Umhüllung für Bakterien vollkommen undurchlässig sei. — Auf keinem der Nährböden wurde ein Wachstum von Bakterien bemerkt, auch konnten in den aufgeschnittenen Stücken keine Keime nachgewiesen werden. Die Versuche zeigten, daß das zur Verfertigung der Waren benutzte Fleisch gebrauchsfähig geblieben und eine geraume Zeit (3 bis 8 Monate) nach einer Herstellung durch das Einkapselungsverfahren vor dem Verdorbensein geschützt worden waren. *Max Müller.*

A. Beythien: Borsäuregehalt des Fleisches. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Dresden 1904, 9.) — Zur Prüfung der Frage, ob das Fleisch von mit Borsäure gefütterten Tieren borsäurehaltig sein könne, wurden von dem Direktor der städtischen Fleischbeschau, Obertierarzt Angermann Fütterungsversuche mit einem Hund und einem Kaninchen angestellt und die nach Tötung der Tiere erhaltenen Organteile im Untersuchungsamt geprüft. Die Untersuchung der in bekannter Weise vorbereiteten Asche ergab folgende Befunde:

Tier	Bezeichnung des Körperteiles	Färbung des Kurkumapapiers: a direkt	Färbung des Kurkumapapiers: b nach dem Betupfen mit Natriumkarbonat	Flammenfärbung der Lösung in Methylalkohol	Quantitative Bestimmung der Borsäure %
Hund	Darm	unverändert	unverändert	keine Grünfärbung	0
	Vorderschenkel	schwach rot	schwach blau		etwa 0,01
	Schilddrüse, Luftröhre, Lungen, Herz, Leber, Nieren				„ 0,02
	Hinterschenkel				„ 0.01
Kaninchen	Darm				„ 0,04
	Muskulatur				„ 0,02
	Lunge, Herz, Nieren, Leber, Gallenblase, Geschlechtsteile				„ 0,03

Es zeigt sich also, daß zwar die Flammenfärbung in keinem Falle eingetreten ist, daß aber durchweg deutliche, wenngleich schwache Kurkumareaktionen erhalten wurden. Ob die letzteren wirklich von Borsäure herrühren, ist nicht zu entscheiden, jedenfalls aber scheinen sie geeignet, einen Borsäurezusatz vorzutäuschen. *C. Mai.*

A. Beythien: Wurstbindemittel. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Dresden 1904, 10.) — Ein als Wurstbindemittel verwendetes Pflanzeneiweiß war ein schwachgelbliches, schuppenartiges Pulver, das in Wasser und absolutem Alkohol nahezu unlöslich, in verdünntem Alkohol etwas mehr löslich war und, mit wenig Wasser verrieben, eine zähe gummiartige Masse lieferte; es enthielt: Feuchtigkeit 8,8, Rohprotein 88,65, Asche 0,68, Phosphorsäure 0,35 %. Stärke und Kochsalz waren nicht vorhanden. *C. Mai.*

K. Kljawe: Über die Assimilierung des Stickstoffs in den Eiweißpräparaten Tropon, Nutrose, Somatose und Nährstoff Heyden. (Dissert. St. Petersburg 1904; Chem. Ztg. 1904, 28, Rep. 235.) — Verf. gelangt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgendem Ergebnis: Tropon wird schlechter assimiliert als das Eiweiß des Fleisches und der Milch, kann aber das Eiweiß in der gewöhnlichen Nahrung ersetzen und wird in großen Gaben gut vertragen. Nutrose wird besser assimiliert als das Eiweiß der Milch und des Brotes, ersetzt das Eiweiß der Nahrung gut und wird in großen Gaben vom Organismus meist gut vertragen. Somatose dagegen wird schlechter assimiliert als das Eiweiß des Fleisches, der Milch und des Brotes. Große Gaben verursachen Durchfälle, außerdem ist es das teuerste Präparat und besitzt daher keinen besonderen Vorzug. Nährstoff Heyden wird gut assimiliert und in großen Gaben gut vertragen, ist aber für die ausgedehnte Verwendung viel zu teuer. *Max Müller.*

Ostertag: Verdorben „im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes". (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1904, 14, 200–202.)

Ostertag: Weiteres zum Begriff des Verdorbenseins „im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes". (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1904, 14, 316–322.)

Resow: Vergleichende Untersuchungen über den Keimgehalt der Kühlhausluft. (Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1905, 15, 107–109.)

Milch und Käse.

Camerer: Mitteilungen über den Eisengehalt der Frauenmilch. (Zeitschr. f. Biologie 1905, 46, 371.) — Auf Anregung des Verf. hat Söldner Frauenmilch und zwar Frühmilch vom dritten bis zwölften Tag der Laktation, auf Eisengehalt untersucht. Dabei erhielt Söldner bei der ersten Analyse von 845 ccm Milch 2,876 g Asche mit 1,97 mg Eisenoxyd (Fe_2O_3); auf 100 ccm Milch also 0,21 mg und auf 100 g Asche 66,4 mg Eisenoxyd. Bei der zweiten Analyse erhielt er von 1,5 l Milch 3,765 g Asche mit 1,89 mg Eisenoxyd; auf 100 ccm Milch also 0,13 mg und auf 100 g Asche 50,2 mg Eisenoxyd. *Max Müller.*

Gogitidse: Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch. (Zeitschr. f. Biologie 1905 [NF], 29, 403—420.) — Die vom Verf. an milchenden Tieren angestellten Fütterungsversuche mit Leinöl (vergl. Z. 1905, 9, 30) haben gezeigt, daß dieses unverändert und zwar der Hauptsache nach unmittelbar, zum Teil jedoch auch erst durch die Fettdepots des Organismus in die Milch übergeht. In vorliegender Arbeit hat Verf. nun einen Fütterungsversuch mit japanischem Wachs (cera japonica) angestellt. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß eine milchende Ziege außer dem gewöhnlichen, aus Heu und Hafer bestehenden Futter während eines Zeitraumes von dreimal 24 Stunden 230 g japanisches Wachs erhielt. Während der Dauer des Versuches wurde die Jodzahl des Milchfettes bestimmt. Es ergab sich dabei, daß die Jodzahl unverändert blieb. Verf. versuchte dann ferner festzustellen, ob das Milchdrüsenepithel imstande sei, durch Synthese Fett aus den Komponenten zu bilden. Zu diesem Zweck erhielt eine milchende Ziege außer dem gewöhnlichen Futter Leinölseife. Vor, während und nach Beginn der Seifenfütterung wurde die Jodzahl des Milchfettes bestimmt. Die Fütterungsversuche mit Seife zeigten, daß das Milchfett eine Veränderung erlitt, die dem Auftreten derjenigen Säure im Milchfette entsprach, die dem Tiere in Form von Seife mit der Nahrung eingegeben wurde. Durch einen Fütterungsversuch mit Walrat überzeugte sich Verf. davon, daß die höheren Alkohole der Nahrung nicht in die Milch übergehen, doch gaben die Versuche Resultate, welche den Übergang neutraler Nahrungsfette in die Milch nach vorausgegangenem Zerfall in ihre Komponenten, aus denen später dank der Tätigkeit der Drüsenzellen wieder

Fett durch Synthese gebildet wird, äußerst wahrscheinlich machen. Verf. glaubt annehmen zu können, daß durch die Ergebnisse seiner Uutersuchungen nunmehr der bedeutende Einfluß der Nahrungs- und Depotfette auf die Qualität des Milchfettes festgestellt sei, und dadurch sich die Notwendigkeit ergebe, neben der quantitativen Bestimmung des Milchfettes, bei der Wahl einer Amme auch die Qualität desselben in Betracht zu ziehen. Denn die qualitative Zusammensetzung des Milchfettes spielt vielleicht eine nicht unbedeutende Rolle bei der Entstehung einer großen Zahl von Dyspepsien, deren ätiologische Herkunft noch oft dunkel ist und die bei einem Wechsel der Amme geheilt werden. Verf. hat dann noch direkte Versuche an stillenden Frauen angestellt, indem er Lein- oder Hanföl als Zutaten zur Speise oder per os verwendete. Diese Versuche können jedoch nicht als einwandfrei gelten, da während ihrer Dauer die Grundnahrung nicht die ganze Zeit hindurch die gleiche blieb, sondern sich änderte.

Max Müller.

W. Caspari: Bemerkungen zu der Publikation von Dr. S. Gogitidse-Kiew: „Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch. (Zeitschr. f. Biol. 1905, [NF] **29**, 277—279.) — Verf. macht darauf aufmerksam, daß die Ergebnise von Gogitidse (**Z.** 1905, **9**, 30) im wesentlichen lediglich eine Bestätigung seiner eigenen älteren Versuchsergebnise sind (**Z.** 1900, **3**, 330.) *Max Müller.*

A. Zaitschek: Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an eiweiß- und stärkelösenden Enzymen verschiedener Milcharten. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 539—549.) — Verf. hat über die Anwesenheit von proteolytischen und diastatischen Enzymen in der Milch Versuche angestellt. Die Versuchsanordnung war die folgende: Die verschiedenen Milchproben wurden vorerst auf die Anwesenheit von Peptonen geprüft, indem aus 100 ccm Milch die Eiweißstoffe nach Ritthausen (Journ. f. prakt. Chem. 1877, **15**, 332) abgeschieden, und darauf im eingedampften Filtrate die Biuretprobe vorgenommen wurde. Zur Abscheidung der Eiweißstoffe wurde nicht Ammonsulfat, sondern Kupfersulfat und Natronlauge benutzt. Es wurden mindestens je drei Proben von Frauen-, Esel-, Stuten-, Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch untersucht, die Biuretreaktion konnte aber in keinem Falle erhalten werden, woraus sich die Abwesenheit von Peptonen in der Milch ergibt. Um das Vorhandensein von Pepsin nachzuweisen, verfuhr der Verf. derart, daß 100 ccm Milch nach Zusatz von 10 ccm einer 2,5%-igen Salzsäure, andere 100 ccm nach Zusatz von ebensoviel Salzsäure und einer geringen Menge Witte'schen Pepsins mit etwa 2 g Thymol oder 2 ccm Toluol 24 Stunden im Thermostaten belassen wurden. Hernach wurden die Eiweißstoffe nach Ritthausen abgeschieden und mit dem eingeengten Filtrate die Biuretprobe vorgenommen. In allen Fällen konnte diese in jenen Milchproben, welchen Pepsin beigegeben war, in keinem einzigen Falle aber in jenen, welche nach Zusatz von Salzsäure ohne Pepsin in den Thermostaten gestellt wurden, erhalten werden. Bei der Prüfung auf Trypsin wurde in ganz anologer Weise wie bei der Prüfung auf Pepsin verfahren, nur wurde hier der Milch statt Salzsäure 0,2—0,25 Natriumkarbonat und statt Pepsin ein Trypsinpräparat zugesetzt. Bei diesen Untersuchungen wurde die Biuretprobe in allen Fällen erhalten, in welchen der Milch Trypsin zugesetzt war, während diese Reaktion in den übrigen Fällen ausblieb. Aus den Untersuchungen muß demnach gefolgert werden, daß in der Frauen-, Esel-, Stuten-, Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch kein Pepsin und kein Trypsin nachweisbar ist. Die Untersuchungen des Verf. hatten ferner den Zweck, die Frage zu klären, ob alle Milcharten ein stärkeverzuckerndes Enzym enthalten, und wie groß diese verzuckernde Wirkung des Enzyms ist. Es wurde derart verfahren, daß 10 oder 20 ccm Milch für sich allein, außerdem 10 oder 20 ccm Milch mit einer Lösung von etwa 0,15—0,20 g löslicher Stärke versetzt und beide Proben nach Zusatz von 150 ccm Wasser und 1,5 ccm Toluol in gut verschließbaren Fläschchen 48—72 Stunden in dem Thermo-

staten belassen wurden. Hierauf wurde der Inhalt der Fläschchen quantitativ in Bechergläser gebracht, die Eiweißstoffe nach Ritthausen abgeschieden, das Filtrat des mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlages in einem 500 ccm Kolben gesammelt und die Reduktionsfähigkeit beider Flüssigkeiten in je 100 ccm = 2 oder 4 ccm Milch bestimmt. Aus den von dem Verf. in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß in allen Fällen ein Teil der löslichen Stärke verzuckert wurde und zwar wurden innerhalb 48—72 Stunden aus überschüssiger Stärke durch 100 ccm Milch bei 38° C. rund 50—950 mg Maltose erzeugt. Außerdem zeigen die Versuche, daß der diastatische Enzymgehalt der verschiedenen Milcharten als ungefähr gleich zu betrachten ist. Aus den Versuchen geht ferner noch hervor, daß in der sich selbst überlassenen Milch, in der die Milchsäuregärung verhütet wird, die Menge des Milchzuckers unverändert bleibt. Die Versuchsergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen: Frauen-, Esel-, Stuten-, Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch enthalten: 1. keine Peptone, 2. weder Pepsin noch Trypsin, 3. kein glykolytisches Ferment; dagegen enthalten sie im frischen Zustande 4. ausnahmslos und sicher nachweisbar ein stärkeverzuckerndes Enzym. *Max Müller.*

A. Zaitschek: Zur Kenntnis der Pepsinsalzsäurelöslichkeit der Milch und der Kaseine. (Pflüger's Archiv 1904, **104**, 550—563.) — Verf. verfolgte mit seinen Versuchen den Zweck, vergleichende Untersuchungen über die Pepsinsalzsäure-Verdaulichkeit der Milch verschiedener Tierarten anzustellen. Gleichzeitig wurden die aus den verschiedenen Milcharten rein dargestellten Kaseine auf ihre Löslichkeit in Pepsinsalzsäure geprüft. Zu den Untersuchungen wurden mit Ausnahme der Schafmilch alle Milcharten herangezogen, welchen als menschlichen Nahrungsmitteln eine Wichtigkeit zugesprochen werden kann, und zwar Frauen- Kuh-, Esel-, Stuten-, Ziegen- und Büffelmilch. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde der Versuch mit jeder Milch in ganz gleicher Weise ausgeführt: 50 ccm Milch wurden mit 200 ccm einer Pepsinsalzsäurelösung vermischt und unter öfterem Umrühren 72 Stunden lang in einen Thermostaten (38° C) gestellt. Nach vollzogener Verdauung wurde der ungelöste Rest durch ein gewogenes Filter filtriert, mit warmem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit einem Gemenge von Äther und Petroleumäther extrahiert, bei 100° C 4 Stunden getrocknet und gewogen. Dieser in Pepsinsalzsäure ungelöst bleibende Niederschlag wurde der Kürze wegen als Pseudonuklein bezeichnet. Die Versuchszeit von 72 Stunden wurde immer genau eingehalten. Die Pepsinsalzsäure bereitete Verf. aus dem käuflichen Witte'schen Pepsin durch Auflösen von 10 g dieses Präparates nach Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure in 1 l destilliertem Wasser. Da sich der Fettgehalt der Milch beim Filtrieren des Pseudonukleinrückstandes als sehr hinderlich erwies, so benutzte Verf. in einem Teil der Versuche Magermilch. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen ist Verf. auch der Frage näher getreten, ob man für den Pseudonukleingehalt der Milch dieselben Werte erhält, wenn man statt Milch das aus ihr rein dargestellte Kasein zu den Verdauungsversuchen verwendet. Im Zusammenhang mit den Verdauungsversuchen hat Verf. dann noch einige Untersuchungen 1. über den Einfluß der Konzentration, der Einwirkungsdauer und der Temperatur des Verdauungsgemisches, 2. über den Zusatz von antiseptischen Mitteln zum Verdauungsgemische und 3. über den Einfluß des Trocknens des Kaseins auf seine Löslichkeit ausgeführt. Verf. gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Durch mit Pepsinsalzsäure ausgeführte Verdauungsversuche wurde festgestellt, daß die Frauen-, Esel- und Stutenmilch vollkommen verdaulich ist, während das Kasein in der Kuh-, Büffel- und Ziegenmilch unter den gleichen Versuchsbedingungen nur bis auf 8 bezw. 14 und 15 % löslich ist. 2. Jene Milcharten, welche in Pepsinsalzsäure nicht ohne Rückstand löslich sind, liefern nicht die gleiche Pseudonukleinmenge wie die aus ihnen dargestellten Kaseine. Letztere

ergeben ohne Ausnahme einen um 2—3% kleineren Pseudonukleinrückstand wie die dieselbe Kaseinmenge enthaltende Milch. Das aus Frauen-, Esel- und Stutenmilch gefällte Kasein ist ebenso vollständig löslich, wie die Milch selbst. 3. Die Frauen-, Esel- und Stutenmilch besitzt nicht nur einen absolut geringeren Kaseingehalt als die Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch, sondern es entfällt auch ein relativ geringerer Teil des Gesamtstickstoffs auf das Kasein. 4. Bei gleicher Versuchsanordnung gibt die Verdauung der verschiedenen rein dargestellten Kaseine verschiedene Mengen Pseudonuklein (0—15%). 5. Der Zusatz von Thymol, Toluol und Chloroform hindert die kaseinlösende Wirkung. Die hindernde Wirkung wächst mit dem Gehalt des Verdauungsgemisches an diesen Zusätzen. 6. Auf die Löslichkeit des Kaseins in Pepsinsalzsäure haben sowohl die Konzentrationsverhältnisse wie auch die Einwirkungsdauer der Pepsinsalzsäure einen bedeutenden Einfluß. 7. Das Trocknen des Kaseins bei 110° C setzt dessen Löslichkeit in Pepsinsalzsäure bedeutend herab. *Max Müller.*

Léon Meunier: Das Labferment und die Milchverdauung. (Bull. Sciences Pharmacol. 1905, 7, 125—130.) — Ausgehend von der Tatsache, daß die Abscheidung des Labfermentes bei Säuglingen und Erwachsenen große Verschiedenheiten aufweist, hat Verf. den Einfluß der Labmenge auf die Milchverdauung untersucht. Zur quantitativen Bestimmung der Labmenge im Magensaft werden 3 Verdünnungen desselben in den Verhältnissen 1 : 10, 1 : 100 und 1 : 1000 hergestellt. Von jeder dieser Verdünnungen werden 5 ccm mit 5 ccm Chlorcalciumlösung und 5 ccm sterilisierter Milch gemischt. Nach dem Einstellen in ein Wasserbad von 40° wird die zur Gerinnung erforderliche Zeit festgestellt. Da es sich zeigte, daß, falls die Beobachtung sich nur auf die ersten 10 Minuten erstreckte, die zur Gerinnung gebrachten Milchmengen sich verhalten wie die zur Gerinnung erforderlichen Zeiten, so wählt Verf. von den 3 Verdünnungen diejenige aus, deren Gerinnungszeit sich 10 Minuten am meisten nähert. Er nennt die Labkraft eines Magensaftes diejenige Milchmenge, welche durch 1 ccm des Magensaftes in 10 Minuten zur Gerinnung gebracht wird. Wenn z. B. 5 ccm der Verdünnung 1 : 100 5 Minuten zur Gerinnung von 5 ccm Milch gebrauchen, so koaguliert 1 ccm des unverdünnten Magensaftes 100 ccm Milch in 5 Minuten, oder in 10 Minuten 200 ccm. Die Labkraft ist demnach $L = \frac{V.\,10,}{M}$ wenn V den Verdünnungsgrad und M die Anzahl der zur Koagulation erforderlichen Minuten bedeutet. Verf. hat nun nach diesem Verfahren eine Reihe verschiedener Magensäfte untersucht und gefunden: bei Kindern im Alter von 12—15 Jahren 1500—2000, bei gesunden Erwachenen 1000—1500, bei nervöser Dyspepsie 500—1000, bei Reichmann'scher Krankheit 400—800, bei alten Geschwüren 300, bei Magenkrebs 50—200, bei chronischer Gastritis 0—100. Weiterhin hat Verf. zur Ermittelung des Einflusses des Labfermentes auf die Milchverdauung an Patienten mit den genannten Krankheiten durch Analysierung der gereichten Milch und des Kotes die Verdauungskoeffizienten für die einzelnen Milchbestandteile festgestellt. Aus seinen Versuchen ergibt sich, daß zwischen der Labausscheidung und der Eiweißverdauung keine feste Beziehung besteht, daß dagegen eine verringerte Labmenge die Fettresorption herabsetzt. Außerdem finden sich bei normaler Labmenge die in den Kot übergegangenen Fettsäuren fast vollständig entweder im freien Zustande oder als Seifen, also als Spaltungsprodukte des ursprünglichen Fettes, während bei den labarmen Kranken ein großer Teil als unverändertes Neutralfett wiedererscheint. Wurde dagegen den Kranken mit der Milch eine Lablösung gegeben, so nahm die Menge des Neutralfettes im Kot ab. Da nun einerseits künstliche Verdauungsversuche mit alkalischem Pankreassaft und natürlicher sowie durch Lab geronnener Milch keinen Unterschied in der Fettverseifung gaben, und da andererseits die Ausscheidung des Labfermentes im Magen nach derjenigen der Salzsäure stattfindet, so sieht Verf. die

Erklärung für die geschilderte Labwirkung darin, daß das Labferment, welches seine Wirkung auch in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit beibehält, die Wiederauflösung des einmal abgeschiedenen Kaseins durch den alkalischen Pankreassaft verhindert. Dadurch wird die Milch längere Zeit in geronnener Form im Magen und Darmkanal zurückgehalten und somit auch längere Zeit der Einwirkung der fettspaltenden Enzyme ausgesetzt. *A. Scholl.*

A. Renard: Die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd. (Revue d'Hygiène 1904, **26**, 97—100.) — Verf. hat einige Versuche über die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd angestellt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Wenn man Milch mit 0,06 % Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so wird letzteres nach Verlauf von 6—8 Stunden in Wasser und Sauerstoff gespalten, letzterer entweicht, sodaß von dem Konservierungsmittel nichts mehr in der Milch zurückbleibt. Bei Zusatz von 0,15 % Wasserstoffsuperoxyd verläuft die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds selten bis zu Ende, es bleibt vielmehr eine geringe Menge nicht zerstörten Wasserstoffsuperoxyds in der Milch zurück, die man durch Chromsäure nachweisen kann. Die Ursachen des Verschwindens des Wasserstoffsuperoxyds in der Milch sind noch unaufgeklärt, sicher ist nur, daß die Natur der Milch dabei mitwirkt. In der Praxis dürfte es sich empfehlen, eine Zugabe von 0,09 % Wasserstoffsuperoxyd nicht zu überschreiten. Die Temperatur der Milch übt eine Einwirkung auf die Schnelligkeit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd nicht aus. Zur Konservierung der Milch versetzt man sie am besten sofort nach dem Melken mit Wasserstoffsuperoxyd, läßt sie 6—8 Stunden an einem kühlen Ort stehen, worauf sie gebrauchsfertig ist. Eine so behandelte Milch ist von gewöhnlicher frischer Milch weder durch Geschmack noch Geruch zu unterscheiden, verhält sich ferner gegen Lab ebenso wie frische Ware, besitzt dagegen eine weit längere Haltbarkeit als diese. Gekochte oder auf 75° erhitzte Milch wirkt auf Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr zersetzend ein. — Von 57 Kindern, die derartig konservierte Milch erhalten hatten, starben 17 %, während zu derselben Zeit von denjenigen Kindern, die mit gewöhnlicher frischer Milch ernährt worden waren, im Durchschnitt 27,3 % starben. *Max Müller.*

C. Nicolle und **E. Duclaux:** Untersuchungen über die Konservierung der Milch. (Revue d'Hygiène 1904, **26**, 101—112.) — Verff. weisen auf die Unmenge von Bakterien hin, die Milchproben bei der Abgabe an das konsumierende Publikum haben. So fanden sie in Milchproben im Augenblick ihrer Abgabe an die Konsumenten 7000—2 400 000 Keime pro ccm. Alle Proben enthielten Bacterium coli. Von den zahlreichen Konservierungsmethoden kämen nur zwei in Betracht, weil sie die physikalischen Eigenschaften der Milch sowie die chemischen und biologischen in keiner Weise verändern: Kälte und Wasserstoffsuperoxyd. Das Pasteurisieren zerstört wohl die pathogenen Keime, sterilisiert jedoch die Milch nicht und ist nichts Sicheres für ihre Erhaltung, außerdem wird die Milch in ihrer Beschaffenheit verändert und ist dann für das erste Kindesalter schwer verdaulich. Kälte ändert nichts an den Eigenschaften der Milch, ist jedoch ohne Wirkung auf die pathogenen Keime. Das idealste Konservierungsmittel sei Wasserstoffsuperoxyd. Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Bakterien dauert 8—10 Stunden; nach dieser Zeit vermehren sie sich wieder. *Max Müller.*

Th. Bokorny: Empfindlichkeit der Milchsäurebakterien gegen verschiedene Substanzen. Verhinderung der Milchgerinnung. (Pharm. Centrh. 1905, **46**, 223—226.) — Die Milchgerinnung wird verursacht durch die Bildung von Milchsäure aus Milchzucker durch die Milchsäurebakterien. Demgemäß müssen Stoffe, welche die Michgerinnung verhindern oder verzögern sollen, den Vegetationsprozeß der Milchsäurebakterien aufheben oder verlangsamen. Frühere Versuche

des Verf. haben ergeben, daß Borsäure erst von 0,5% an wirksam ist. Weitere Versuche wurden mit Kochsalz und Salpeter angestellt und gefunden, daß erst 5% dieser Salze die Gerinnung verhindern. Gegen Äthylalkohol sind die Milchsäurebakterien ebenfalls sehr unempfindlich, erst bei 15—20% blieb die Gerinnung aus. Dasselbe gilt von Fruchtäthern (Apfeläther und Birnenäther), welche auf Hefe sogar günstig einzuwirken schienen; Milch mit 1% Fruchtäther war nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur geronnen. Zimtsäure konnte nur durch Zusatz von Borax in Lösung gebracht werden. Die Resultate sind daher für die Zimtsäure nicht eindeutig. Anscheinend wirkten 0,2—0,4% Zimtsäure verhindernd, 0,1% verzögernd auf die Gerinnung. *A. Scholl.*

V. Skworzow: Kuh-Kumys. (Pharm. Journ. 1903, **42**, No. 20 u. 24—28.) — Verf. bereitete den zu seinen Untersuchungen verwendeten Kumys, indem er sterilisierte, abgerahmte oder mit Wasser verdünnte Milch in mit „sterilisiertem, destilliertem Wasser sorgfältig ausgespülte Gefäße" brachte und einige Platinösen voll einer Reinkultur des Bacillus acidi lactici und nach tüchtigem Schütteln und Stehenlassen noch 2—3 Teelöffel voll frischer Bierhefe hinzufügte. Das Schütteln wurde alle 1/2—1 Stunde vorgenommen. Verf. wollte auch seinerseits die von anderen Autoren, wie z. B. Golubow, Essaulow gemachten Beobachtungen bestätigen, daß die Kumysgärung ausschließlich durch Bacillus acidi lactici und Saccharomyces cerevisiae hervorgerufen wird. Die prozentualen Ergebnisse der Analyse der Milch und des aus derselben erhaltenen Kumys waren folgende:

Bezeichnung	Alter in Tagen	Spezifisches Gewicht	Kohlensäure	Gesamt-Acidität	Milchsäure	Alkohol Vol.-%	Zucker	Fett	Kasein + Albumin	Acidalbumin	Hemialbumose	Trockenrückstand	Mineralstoffe
Abgerahmte Mich . . .	—	1,035	—	—	—	—	2,123	1,234	2,345	—	0,209	7,631	0,658
Kumys aus derselben	1	1,034	0,122	0,341	0,320	0,422	1,056	1,236	2,142	0,262	0,362	7,204	0,651
	2	1,034	0,231	0,460	0,425	0,721	0,513	1,195	2,205	0,302	0,402	6,813	—
	3	1,0335	0,301	0,615	0,549	0,915	—	1,192	2,075	0,327	0,488	6,692	—
Abgerahmte Milch + 2% Zucker	—	1,041	—	—	—	—	4,081	0,816	2,179	—	0,221	8,171	0,712
Kumys aus derselben	1	1,040	0,471	0,413	0,386	0,912	1,972	0,795	1,971	0,235	0,316	7,131	—
	2	1,036	0,812	0,671	0,622	1,140	1,118	0,801	1,813	0,247	0,372	6,686	—
	3	1,0346	0,885	1,126	1,059	1,351	0,210	0,791	1,693	0,274	0,432	6,342	—
Verdünnte Milch	—	1,034	—	—	—	—	2,319	1,181	1,985	—	0,181	6,824	0,412
Kumys aus derselben	1	1,0335	0,201	0,327	0,306	0,543	1,196	1,182	1,852	0,187	0,212	6,297	—
	2	1,0331	0,328	0,395	0,352	0,741	0,472	1,180	1,641	0,214	0,252	6,107	0,400
	3	1,0331	0,418	0,571	0,530	0,819	0,060	1,180	1,662	0,2095	0,293	5,987	—
Vollmilch	—	1,028	—	—	—	—	4,345	3,201	2,961	—	0,260	11,281	0,671
Kumys aus derselben	1	1,0278	0,571	0,511	0,471	0,753	2,614	3,210	2,789	0,281	0,362	10,469	0,667
	2	1,027	0,683	0,589	0,520	0,962	1,856	3,175	2,618	0,342	0,415	9,878	—
	3	1,0262	0,802	0,815	0,736	1,061	1,214	3,161	2,466	0,362	0,442	9,288	—

Die von den meisten Autoren beobachtete Abnahme der Menge der Eiweißstoffe bei der Kumysgärung nennt Verf. eine scheinbare, die dadurch zustande kommt, daß durch die Milchsäure Salze vom Kasein abgespalten werden. *A. Rammul.*

P. Ducros und **Henri Jmbert:** Über die physikalischen Konstanten der Milch. (Bull. Sciences Pharmacol. 1905, **7**, 65—68.) — Basset hat den Gefrierpunkt normaler Milch von Bordeaux zu — 0,58° bis — 0,59° angegeben, und nach Parmentier und Winter schwankt dieser Wert zwischen — 0,54° und — 0,57°, beträgt also im Mittel — 0,555°, wovon nur die Milch von kranken Kühen eine

Ausnahme macht. Auch Verff. haben in der Zeit vom 4. bis zum 30. Juli 1904 nach den genauen Angaben von Winter (Rev. intern. falsific. 1903, **16**, 151; vgl. auch **Z.** 1905, **9**, 159) Proben untersucht, welche jedesmal vom Beginne, von der Mitte und dem Ende des Melkaktes stammten. Im allgemeinen liegen die Gefrierpunkte zwischen — 0,54° und — 0,57°, nur bei der Milch einer vermutlich kranken Kuh wurde einmal der Wert — 0,533° erhalten, und eine Probe einer trächtigen Kuh gefror bei — 0,535°. Zwar hat Parmentier in einem analogen Falle — 0,575° gefunden, jedoch ist die Probe der Verff. unmittelbar nach dem Melken, diejenige von Parmentier aber erst nach 24 Stunden untersucht worden. Während des Winters haben Verff. weitere Versuche über Gefrierpunkt, Refraktion, Dampftension, Dichte und Tropfenzahl (bestimmt in 5 ccm mittels des Tropfenzählers von Duclaux), angestellt. Hierbei erwiesen sich die 3 erstgenannten Werte als ziemlich konstant. Nur 2 Proben hatten einen Gefrierpunkt von — 0,575°; von diesen war die eine 2 Tage alt und die andere war zähflüssig und gerann beim Kochen. Die Refraktion (bestimmt mittels des Differential-Refraktometers von F. Jean und Amagat nach der Methode von Villiers (**Z.** 1898, **1**, 651) bewegte sich abgesehen von einer Probe zwischen 38,0 und 42,5, die Tropfenzahl von 5 ccm schwankte zwischen 126 und 142. Eine am Ende des Melkaktes genommene Probe zeigte folgende Werte: Spezif. Gew. 1,026, Gefrierpunkt — 0,545, Refraktion 38,00, Dampftension 136, Trockensubstanz in 100 ccm 22,50 g, Fett 13,00 g, Asche 0,49 g, Milchzucker 3,84 g, Kasein 5,24 g. *A. Scholl.*

J. S. Bomstein: Die Kryoskopie der Milch und ihre praktische Bedeutung. (Russki Wratsch 1904, **3**, 90—92.) — Wie Dreser, Beckmann, Hamburger, Winter und Parmentier nachgewiesen haben, liefert die kryoskopische Methode d. h. die Gefrierpunktsbestimmung bei unverfälschter Vollmilch eine ziemlich beständige Größe, die zwischen 0,55 und 0,57° schwankt, auf welche nach den Untersuchungen des letztgenannten Autors die Laktationsperiode, das Alter und die Rasse der Kühe und andere ähnliche Faktoren keinen Einfluß haben. Auch Verf. fand bei der Untersuchung von wirklicher Vollmilch in Moskau, daß der kryoskopische Punkt derselben zwischen 0,55 und 0,57° schwankt. Verf. berechnete nach der Winter'schen Formel $E = V. \frac{\alpha - \triangle}{\alpha}$ (E = zur Milch hinzugefügtes Wasser in Prozenten der Milchmengen, V = 100 ccm Milch, α = kryoskopische Konstante = 0,56° und $\triangle$ = gefundener Gefrierpunkt) den den verschiedenen kryoskopischen Punkten entsprechenden Wässerungsgrad der Milch einerseits, und bestimmte die kryoskopischen Punkte der in einem bestimmten Verhältnisse gewässerten Milch andererseits, und fand, gleich Parmentier, daß die berechneten Größen sich mit den gefundenen deckten. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Verf. zu dem Schlusse, daß zu den üblichen Normen, denen die Milch entsprechen muß, noch die kommen muß, daß der Gefrierpunkt der Milch nicht weniger als 0,55—0,57 beträgt. — In vielen kleineren Handlungen Moskau's erwies sich nach den Untersuchungen des Verf.'s die Milch als gefälscht. *A. Rammul.*

Baier: Untersuchungen über den Nachweis der Wässerung von Milch mit Hilfe des Refraktometers. (Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg 1904, 14—16.) — Das Verfahren, das gleichzeitig mit der refraktometrischen Fettbestimmung vorgenommen wird, erfordert nur eine zweite refraktometrische Ablesung. Nachdem das Fett durch Äther und Zugabe von Kupferkalilauge aus der Milch abgeschieden ist, werden mit einer Pipette auch von dieser wässerigen, sogenannten „blauen Lösung" einige Tropfen in die Einlaufsöffnung des Refraktometers gebracht, mit der Vorsicht, daß nicht gleichzeitig von der Ätherfettlösung etwas hineingelangt. Es zeigte sich, daß der

Refraktions-Wert von Milchproben mit fettfreien Trockensubstanzen unter 8 %, im allgemeinen immer unter 20 liegt, während die Werte von Proben mit einem höheren Gehalt an fettfreier Trockensubstanz zwischen 20—23 liegen. Der Refraktionswert ändert sich in gleichmäßigen Abstufungen mit der fettfreien Trockensubstanz. Das Verfahren wird mit Erfolg zur Vorprüfung auf Wässerung benutzt. Sein Wert liegt darin, daß mit einer Operation Fett und fettfreie Trockensubstanz bestimmt und dadurch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes umgangen werden kann.

C. Mai.

A. Cothereau: Nachweis einer Milchwässerung mittels des Refraktometers. (Bull. Sciences Pharmacol. 1905, **7**, 68—69.) — Villiers und Bertault haben bei 32 Milchproben eine Refraktion des Serums im Mittel von 40—41° beobachtet, die niedrigste betrug 39,5°. Im Gegensatze dazu fand Basset in bestimmt unverfälschten Proben 38,5°, 38,9° und 38,1°. Verf. hat ebenfalls eine größere Zahl von Stallproben sehr verschiedener Zusammensetzung untersucht, aber in keinem Falle eine niedrigere Refraktion als 40° erhalten. Er weist jedoch darauf hin, daß selbst dann, wenn als niedrigste Grenze 38° angenommen würde, ein höherer Wert nicht notwendig für die Reinheit der Probe sprechen würde, da eine Milch mit einer Refraktion von 44—45° auch nach Zusatz von 10 % Wasser noch eine Refraktion von 39—40° geben kann. Auffallend ist die große Konstanz der Refraktion der Milch bei beträchtlichen Unterschieden in Zucker- und Aschengehalt. *A. Scholl.*

H. Höft: Über Trockensubstanzbestimmmung in Formalinmilch. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 54.) — Nach Bevan soll Formaldehydzusatz den Trockensubstanzgehalt der Milch erhöhen. Verf. hat neue Versuche mit Magermilch angestellt, er nimmt an, daß sich Vollmilch ebenso verhält, und ist daher der Ansicht, daß seine Versuche allgemeine Gültigkeit haben. Er mischte abgemessene Mengen Milch und Formalin und bewahrte die Mischungen in luftdicht verschlossenen Gefäßen auf. Aus den Versuchen ergibt sich, daß ein Zusatz von 4 Tropfen Formalin zu 100 ccm Milch, wie er in der Regel zur Konservierung ausreicht, bei 25-tägiger Einwirkung keine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes bewirkte. Erst ein Zusatz von 0,6 ccm und mehr Formalin zu 100 ccm Milch hatte eine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes um 0,1 % und mehr zur Folge. Ein nicht übermäßiger Formalinzusatz erscheint daher für die Praxis unbedenklich. Die Dauer der Einwirkung (bis zu 26 Tagen) zeigte keinen Einfluß auf den Trockensubstanzgehalt, dagegen schien die Trocknung nach längerer Zeit etwas schwieriger zu erfolgen. *A. Scholl.*

Alberto Scala: Über die rasche Bestimmung des Fettes im Käse. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, **37**, 1035—1050.) — Für praktische Zwecke liefert die Gerber'sche Methode zur Fettbestimmung im Käse völlig genügende Werte. Ihre Differenzen betragen gegenüber dem gewichtsanalytischen Soxhlet'schen Verfahren bei Käsesorten, die sich schaben lassen, meist nur zwischen ± 0,3 bis ± 2 %. Man muß ein zu langes Erhitzen der im Butyrometer enthaltenen Mischung vermeiden (Längstdauer 20 Minuten), da sonst der Amylalkohol in Amylen übergeht, das sich in Fett löst, wodurch zu hohe Zahlen erhalten werden können. Auch bei Käsesorten, die sich nicht schaben lassen, läßt sich das Fett nach Gerber bestimmen — Differenzen ± 2 % —, wenn man sie in ganz dünne Scheiben schneidet und so schnell wie möglich, in höchstens 20 Minuten zur Lösung bringt. Eine Korrektur, wie sie Gerber und Craandijk (Z. 1898, **1**, 652) vorgeschlagen haben, läßt sich nicht anbringen, da sich eine bestimmte Regelmäßigkeit in den Differenzen nicht erkennen ließ. *W. Roth.*

P. Spallanzani und **V. Bertozzi:** Parmesankäse von Reggio. Versuche zur rationellen Fabrikation. (Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, **37**,

945—962.) — Durch Anwendung von mit Pepsin und Fermenten pasteurisierter Milch erhielten Verff. einen guten Parmesankäse in hoher Ausbeute. Verff. stimmen von Freudenreich bei, daß schon die Milchsäure-Fermente allein zur Reife von Parmesankäse genügen und daß diese wohl hauptsächlich die Zersetzungen bewirken, denen der Käse seinen charakterischen Geschmack verdankt. *W. Roth.*

Die Regelung des Handels in Allgäuer Weichkäsen auf der Grundlage ihres Fettgehaltes. (Molkerei-Ztg. 1904, **14**, 555—556, 567—568 u. 579—580.)

G. Ambühl: Schüttelhülse zur Acidbutyrometrie. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1026; vgl. auch 1181 u. 1226.)

Sinacidbutyrometrie, ein neues Fettbestimmungsverfahren. (Pharmac. Ztg. 1904, **49**, 1073.)

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

E. Schulze: Über das Vorkommen von Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel (Solanum tuberosum) und der Dahlie (Dahlia variabilis.) (Landw. Vers.-Stat. 1904, **59**, 331—343). — Frühere Untersuchungen des Verf.'s und seiner Mitarbeiter (Z. 1904, **8**, 422) haben gezeigt, daß im allgemeinen das in den Wurzeln und Knollen sich findende Gemenge krystallisierbarer, nichteiweißartiger Stickstoffverbindungen in seiner Zusammensetzung demjenigen sehr ähnlich ist, welches sich in den etiolierten Keimpflanzen vorfindet. Man durfte daher erwarten, daß in jenem Gemenge neben Arginin auch Lysin und Histidin vorkommen würden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit des Verf.'s entsprechen diesen Erwartungen. Er erhielt aus 50 kg Kartoffelknollen nach den bekannten Methoden 2 g Arginin neben kleinen Mengen Histidin und Lysin. Auch aus den Knollen der Dahlia konnte Arginin abgeschieden werden. Im Kartoffelsafte sind bisher folgende Stickstoffverbindungen nachgewiesen worden: Asparagin, Leucin, Tyrosin, Arginin, Lysin, Histidin, Cholin und Hypoxanthin, neben welchen sich wahrscheinlich auch Trigonellin vorfindet. *A. Hebebrand.*

Max Bamberger und **Anton Landsiedl:** Zur Chemie der Sellerie (Apium graveolens). I. Mitteilung. (Monatsh. f. Chemie 1904, **25**, 1030—1034.) — In den Wurzelknollen der Sellerie gelang es Verff. neben Mannit Asparagin und Tyrosin nachzuweisen. Aus 62 g frischem Ausgangsmaterial wurden 0,3 g Asparagin erhalten. Tyrosin war immer nur in geringer Menge vorhanden. Leucin konnte nicht nachgewiesen werden. *G. Sonntag.*

G. Bertrand: Über einen neuen Zucker der Vogelbeeren. (Compt. rend. 1904, **139**, 802—805.) — Aus den Mutterlaugen des Sorbits hat Verf. einen mit dem Mannit und dem Sorbit isomeren Zucker dargestellt und Sorbierit genannt. Der neue Zucker begleitet den Sorbit in geringer Menge. Zur Darstellung wird der vergorene und geklärte Saft von Vogelbeeren mit Benzaldehyd und Schwefelsäure behandelt; von dem auskrystallisierten Zucker wird die Mutterlauge abgepreßt, aus der der Sorbit, mittels des Sorbosebakteriums in Sorbose umgewandelt, durch Auskrystallisieren entfernt wird, Zusatz von Alkohol befördert die Abscheidung der Sorbose, während der Sorbierit gelöst bleibt. Die von den Sorbosekrystallen befreite Flüssigkeit wird eingedampft und der zurückbleibende Syrup mit Benzaldehyd und Schwefelsäure behandelt. Der aus dem Acetal erhaltene Sorbierit ist frei von Sorbit, er wird aus Alkohol umkrystallisiert. Klinorhombische Prismen vom Schm.-P. 75°, sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliessend; $[\alpha]_D^{20} = -3{,}53^0$ (in 10%-iger wässeriger Lösung). Mit Benzaldehyd liefert der Sorbierit ein Gemisch von zwei Acetalen, ein Dibenzacetal vom Schm.-P. 192° und ein Tribenzacetal, das bei 240° schmilzt und in Alkohol viel weniger leicht löslich ist als das erstere. *G. Sonntag.*

Em. Bourquelot und **H. Hérissey:** Über die Trehalase; ihr allgemeines Vorkommen in den Pilzen. (Comp. rend. 1904, **139**, 874—876.) — Verf. hat erneute Untersuchungen über das Vorkommen von Trehalase in Pilzen angestellt an jungen frischen Exemplaren verschiedener Arten, solchen, die im Jugendzustande Trehalose, aber keinen Mannit enthalten: Boletus edulis, B. aurantiacus, Cortinarius elatior; solchen, die Trehalose und Mannit enthalten: Boletus badius, Amanita muscaria und solchen, die Mannit, aber Trehalose nicht oder nur in Spuren enthalten: Russula delica, R. Queletii, Paxillus involutus. Hut, Sporenlager und Fuß wurden gesondert untersucht. Die Ergebnisse waren folgende: Fuß und Sporenträger von B. edulis enthielten Trehalase nicht, Spuren waren im Hut zu finden; dasselbe war der Fall bei B. aurantiacus und Cortinarius elatior, übereinstimmend mit früheren Befunden über die Anhäufung der Trehalose im Fuß von B. edulis und B. aurantiacus. B. badius enthielt Trehalase im Fuß und Hut, nicht im Sporenträger. Amanita muscaria lieferte deutlich, aber schwach wirkende Auszüge. Paxillus involutus und Russula delica geben Auszüge, die viel reicher an Trehalase sind, als die vorstehenden. Aus allem kann geschlossen werden, daß die Trehalase ein in den Geweben der Pilze allgemein vorkommendes Enzym ist. Die Zeit ihres Vorhandenseins und Verschwindens steht in enger Beziehung zu der des Verbrauchs der Trehalose oder ihrer Aufspeicherung als Reservenährstoff. *G. Sonntag.*

N. S. Possudsewsky: Sanitäre Untersuchung der Pflanzenkonserven in Kiew. (Preisschrift Kiew 1904, 41 Seiten.) — Verf. untersuchte 30 Proben verschiedener in Kiew gekaufter Pflanzenkonserven insbesondere auf die Anwesenheit von Kupfer nach dem Verfahren von de Haen und fand in zwei Proben größere Mengen desselben (50,0 und 125,0 mg in 1 kg Rohsubstanz); in den übrigen Proben schwankte die Kupfermenge zwischen 1,0—15,0 mg in 1 kg. Außer Kupfer wurden noch geringe Mengen Zinn und Blei gefunden, welche, nach Verf., wohl von den die Konserven enthaltenden Gefäßen herrühren konnten. Auf Grund eigener Untersuchungen und der diesbezüglichen angeführten Literatur kommt Verf. zu folgenden Schlüssen: Kupfer wird zu grünen Pflanzenkonserven ausschließlich zwecks Verleihung einer grünen Färbung hinzufügt. Die kupferenthaltenden Pflanzenkonserven sind schädlich und können eine akute und besonders chronische Vergiftung hervorrufen, daher müßte das Hinzufügen von Kupfersalzen gesetzlich verboten werden. Wünschenswert wäre es, genauere Untersuchungen anzustellen, über den Kupfergehalt der pflanzlichen Nahrungs- und Genußmittel in ihrem natürlichen Zustande. Was die untersuchten Pflanzenkonserven aus Kiew betrifft, so kann man — da der Boden wo sie gewachsen waren, unbekannt ist — nur von den 2 angeführten Proben mit Bestimmtheit sagen, daß sie mit Kupfersalzen gefärbt waren. In die übrigen Konservenproben konnte das Kupfer aus dem Boden oder, was wahrscheinlicher ist, aus dem Gefäße gelangen, in dem die Konserven zubereitet wurden, da unter den Händlern Kiews die Meinung herrscht, daß unverzinnte Gefäße zur Konservenbereitung besser passen, und die Konserven absichtlich 1—2 Tage lang in solchen Gefäßen gehalten werden (wohl um die erwünschte grüne Färbung zu verleihen.) *A. Rammul.*

L. Bernegau: Kolonialwirtschaftliche Mitteilungen. (Verhandl. Ges. Deutsch. Naturforscher und Ärzte 1903, II, 118—121.) — Der Verf. empfiehlt den Anbau der Kola, der Erdnuß und der Ananas in den deutschen Kolonien Togo und Kamerun. Im Hinterlande von Kamerun sind weite Länderstriche für Getreidebau geeignet, namentlich für den Anbau von Mais, und ferner für den Anbau von Bataten (süße Kartoffel). Die Kultur der Batate ist möglichst zu fördern, da sie nach Versuchen des Verf.'s in Verbindung mit Weizenmehl vorzüglich schmackhafte Backprodukte liefert und nicht backfähige Mehle backfähig macht. Eine Probe Ba-

tatenmehl von den Azoren, hergestellt aus der geschälten, geraspelten, gedämpften (1 Minute) und getrockneten Knolle, erwies sich wie folgt zusammengesetzt: 4,86 % Eiweiß, 0,55 % Fett, 19,8 % Zucker (als Glykose), 19,8 % andere lösliche Kohlenhydrate, 42,2 % Stärke, 2,64 % Rohfaser, 3,65 % Asche. Nach anderweitig ausgeführten Analysen enthält das Batatenmehl 5,25 % Rohprotein, darunter 3,25 % Rein-Eiweiß. Von letzterem waren 73 % verdaulich. — Anbauversuche mit Bataten in Deutschland haben ein günstiges Ergebnis nicht gehabt. Sie sollen in Süddeutschland wiederholt werden. *A. Hebebrand.*

R. Gallerand: Ein als Nahrungsmittel verwendetes Palmenmark aus Madagaskar. (Compt. rend. 1904, **138**, 1120—1121.) — Das in Mengen von 2—5 kg in den Stämmen der von den Eingeborenen „Satranabe" genannten Palmenart (wahrscheinlich Medemia nobilis) enthaltene Mark bildet nach dem Trocknen, Zerkleinern und Sieben ein gelbliches, teilweise in Wasser lösliches Pulver, von welchem eine Probe die nachstehende prozentige Zusammensetzung der Trockensubstanz (13,3 % Wasser) zeigte: 66,83 Stärke, 12,94 Rohfaser, 10,54 Protein, 1,04 Fett, 8,2 Mineralbestandteile. Die letzteren bestanden in der Hauptsache aus Kieselsäure, Kaliumsulfat, Natriumchlorid, Magnesia und Calciumphosphat. *A. Hebebrand.*

Patente.

Dr. E. Laves und A. Flügge in Hannover: Verfahren zur Herstellung eines entbitterten Mehles und einer bitterstoffhaltigen Stärkelösung aus Roßkastaniensamen. D.R.P. 157559 vom 24. Juli 1903. (Patentbl. 1905, **26**, 235.) — Nachdem zunächst die Stärke der zerkleinerten Samen durch Erhitzen mit der vierfachen Wassermenge verkleistert ist, digeriert man den dicken Brei bei 50—60° mit so viel Malz, daß die Stärke in spätestens 10 Minuten verflüssigt ist und preßt sofort von dem Rückstande ab. Oder aber man erhitzt einen Teil Samenpulver mit 2 Teilen Wasser unter 3 Atmosph. Druck 3 Stunden lang, preßt heiß von dem Ungelösten ab und wäscht dieses mit wenig heißem Wasser aus. Das hinterbleibende Mehl ist sehr reich an Fett- und Stickstoff-Substanzen (von jedem etwa 18 %) und enthält ferner Cellulose und phosphorsaure Salze. Die Ausbeute beträgt etwa 1/3 der Menge der angewendeten Samen. Die abgepreßte Flüssigkeit kann als billiges Klebemittel oder für Gärzwecke Verwendung finden. *A. Oelker.*

Tabak.

A. Trillat: Über die Bildung von Formaldehyd bei der Verbrennung des Tabaks. (Compt. rend. 1904, **139**, 742—744.) — Im Anschluß an frühere Untersuchungen über das Vorkommen von Formaldehyd in den Verbrennungsprodukten verschiedener Stoffe (**Z.** 1905, **9**, 741) hat Verf. auch Versuche mit Tabakrauch unter Benutzung des Schloesing'schen Apparats angestellt. Es ergab sich, daß die Bildung von Formaldehyd sehr wohl nachweisbar ist; die Menge schwankt wenig in den verschiedenen Tabakarten und die Produktion kann bei manchen Rauchern täglich mehrere cg betragen. Tonpfeifen liefern im Mittel grössere Mengen, was wahrscheinlich von einer katalytischen Wirkung der heißen Wandung herrührt. Der Formaldehyd ist jedoch — im Gegensatz zu den Beobachtungen im Rauch anderer Stoffe, wie Holz und Papier — im Tabakrauch nicht im freien Zustande vorhanden. Der Aldehyd verbindet sich bei der Verbrennung des Tabaks sofort mit den Stickstoffbasen des Rauches, deren Geruch und Giftwirkung verändernd. *G. Sonntag.*

J. Tóth: Apparat zur Bestimmung der Unterschiede, die sich beim Verbrennen — Verrauchen — der Tabake ergeben. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1818—1822.) — In ähnlicher Weise wie andere Forscher

vor ihm (Habermann Z. 1902, 5, 588; 1904 7, 563) läßt der Verf. Zigaretten mit Hilfe eines Aspirators, Manometers und Woulff'scher Flaschen verrauchen, unter Berücksichtigung des Gewichtes des angewendeten, vorher bei 50° getrockneten Tabaks, der aus dem Aspirator ausgelaufenen Menge Wasser und der Brennzeit. Aus diesen Zahlen läßt sich die „Brennzahl" eines Tabaks berechnen. Unter dieser Zahl versteht der Verf. diejenige Größe, welche man erhält, wenn man die Mengen der zum Verrauchen nötigen Luft (= g des ausgelaufenen Wassers) und Zeit (Sekunden) multipliziert, auf ein Gramm Tabak bezieht und mit Tausend dividiert. Bei gleichmäßigem Arbeiten ist die Brennzahl für das gleiche Material eine konstante Größe, während die Abweichung der Brennzahl von gut und schlecht brennbaren Zigarren eine beträchtliche ist. Es ergaben sich bei den mit türkischen Tabaken angestellten Versuchen des Verf.'s Brennzahlen von 434—857. — Um zu ermitteln, ob zwischen der Brennzahl und der Zusammensetzung der Tabake Beziehungen bestehen, hat der Verf. bei 15 Sorten türkischer Tabake Asche, Wasser, Nikotin, Ammoniak, Salpetersäure, Gesamtstickstoff, Chlor, wässeriges, alkoholisches und ätherisches Extrakt bestimmt. Aus den in einer Tabelle zusammengefaßten Zahlen ist zu entnehmen, daß der Nikotingehalt der türkischen Zigarettentabake zwischen 0,43 % (Drama) und 4,17 % (feinste Ghiubeksorte), der Aschengehalt zwischen 18,9 und 22,1 %, der Salpetersäuregehalt zwischen 0,19 und 1,32 %, der Ammoniakgehalt zwischen 0,16 und 0,64 %, der Chlorgehalt zwischen 0,15 und 1,48 %, der Gehalt an ätherischem Extrakt zwischen 7,10 und 11,96 %, der Gehalt an alkoholischem Extrakt zwischen 14,1 und 21,74 % schwankte. Nähere Beziehungen zwischen den Mengen der Bestandteile und der Brennzahl haben sich aus der Untersuchung nicht ergeben. Nur der Chlorgehalt zeigte sich am größten da, wo die schlechteste Brennbarkeit beobachtet wurde.

A. Hebebrand.

E. Meszlényi: Über eine Molybdänverbindung des Nikotins. (Landw. Vers.-Stat. 1905, **61**, 321—349.) — Ausgehend von der Ansicht, daß bislang eine einwandfreie Methode zur quantitativen Bestimmung des Nikotins fehlt, hat der Verf. diesbezügliche Untersuchungen angestellt und zunächst aus reinem Nikotin ein Nikotinammoniummolybdat erhalten, dessen Darstellung und Eigenschaften er sehr eingehend beschreibt. Das Doppelsalz bildet ein weißes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver der Zusammensetzung $2(C_{10}H_{14}N_2 . H_2MoO_4) . NH_4MoO_4 . 4MoO_3$. Der Ammoniak- und Nikotingehalt des Salzes lassen sich quantitativ bestimmen durch Behandeln mit wenig Kalilauge und wasserfreiem Gips und Extraktion mit Äther, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nur das Nikotin aufnimmt. Der Verf. äußert sich nicht darüber, ob das Verfahren geeignet ist, den Nikotingehalt des Tabaks zu bestimmen.

A. Hebebrand.

R. A. Hatcher: Toleranz von Kaninchen gegen Nikotin und Verschiedenheit der tödlichen Dosis bei alten und jungen Meerschweinchen. (Amer. Journ. Physiol. 1904, **11**, 17—27; Chem. Centrbl. 1904, II. 785.)

Spirituosen und Essig.

Lindet und **P. Marsais:** Über die im Laufe der Gärung erzeugten Mengen Alkohol und Kohlensäure. (Compt. rend. 1904, **139**, 1223—1225 und Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Destill. 1904/05, **22**, 571—573.) — Die Ergebnisse der von den Verff. mit Zuckerlösungen angestellten Versuche, bei denen in drei Zeitabschnitten während der Gärung Alkohol und Kohlensäure bestimmt wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Neutrale Lösungen										Saure Lösung (2 g Weinsäure im Liter)		
Temperatur während der Gärung	30°			26°—27°			23°		15°—18°		26°—27°		
Zeitabschnitte	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	1	2	3
Alkohol	24,1	39,7	48,3	13,7	26,7	44,6	7,3	39,1	21,8	45,4	20,8	30,3	45,3
Kohlensäure	22,4	38,9	48,8	10,9	23,5	44,8	6,4	35,7	19,8	46,8	16,5	29,5	46,3
Verhältnis Alkohol : Kohlensäure	**1,08**	**1,02**	**0,99**	**1,26**	**1,18**	**1,00**	**1,14**	**1,09**	**1,10**	**0,97**	**1,26**	**1,08**	**0,98**

Das Verhältnis Alkohol : Kohlensäure nimmt im Verlauf der Gärung ab und nähert sich dem Werte 1. Temperatur und Säuregehalt hatten keinen merklichen Einfluß. Das anfängliche Überwiegen des Alkohols und später der Kohlensäure steht wahrscheinlich in Beziehung zum Hefewachstum und zur Bildung von Nebenprodukten.

G. Sonntag.

Hans H. Pringsheim: Zur Fuselölfrage. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 486—487.) — Unter Bezugnahme auf die Beobachtungen Emmerling's (Z. 1905, **9**, 233) über Kartoffelgärung teilt Verf. mit, daß er aus amerikanischen Kartoffeln einen beweglichen Stäbchenbacillus isoliert hat, der für die Fuselölbildung bei der Hefegärung verantwortlich gemacht werden könnte; weitere Untersuchungen werden vorbehalten.

G. Sonntag.

O. Emmerling: Über den Ursprung der Fuselöle. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 953—956.) — In Ergänzung früherer Mitteilungen (Z. 1905, **9**, 233) berichtet Verf. über die weiteren Ergebnisse seiner Untersuchungen. Aus 16 kg Melasse mit 48 % Zucker wurden 687 g Alkohole erhalten, die beim Fraktionieren lieferten: Bis 80° 210 g, von 80—90° 60 g, von 90—100° 10 g, von 100—110° 25 g, von 110—120° 290 g, über 120° 5 g. Das bei 80° Siedende bestand aus Äthylalkohol, aus den Fraktionen 80—110° wurden 23 g normaler Propylalkohol gewonnen. Der größte Teil der Fraktion 110—120° war n-Butylalkohol. Amylalkohol entstand nicht oder höchstens in Spuren. — An Gärungserregern wurden aus Kartoffeln und aus mehreren Melassesorten ansehnliche, durch starke Granulation ausgezeichnete Stäbchen, neben diesen noch 8 andere Spezies isoliert. — Die bereits früher angedeutete Möglichkeit, daß der Amylalkohol sich aus Aminosäuren bilden könne, ist nochmals, indem vom Leucin ausgegangen wurde, geprüft worden; der Erfolg war negativ. Die Vermutung, daß alle Mikroorganismen, die gewöhnlichen Alkohol erzeugen, auch geringere Mengen höherer Alkohole hervorbringen können, wurde bis jetzt durch einen Versuch mit Bakterium coli geprüft. Bei der Destillation des vergorenen Materials schied sich ein leichteres Öl aus, dessen Eigenschaften auf höhere Alkohole deuteten.

G. Sonntag.

Th. Rudakow und **A. Alexandrow:** Über die Zusammensetzung des bei der alkoholischen Gärung von Eicheln entstehenden Fuselöles. (Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1903, **36**, 207—219.) — Da die Eicheln recht reich an Kohlenhydraten und Eiweißsubstanzen sind, können sie auch zur Spiritusfabrikation gebraucht werden, was bisher übrigens nur von der Fabrik von Schtscherbakow in der Stadt Mamadysch im Kasan'schen Gouvernement (Rußland) in größerem Maßstabe versucht worden ist. Das Verfahren hat aber keinen Erfolg, da das Sammeln der Eicheln recht teuer ist und der gewonnene Spiritus trotz seiner guten Eigenschaften, von der russischen Krone infolge einiger Formalitäten nicht angenommen wird. Verff. interessierte die Frage, ob bei der alkoholischen Gärung von

Eicheln nicht noch andere Produkte entstehen, als bei der Spiritusfabrikation aus anderem Material, und daher nahmen sie zu ihrer Untersuchung nicht den gereinigten Spiritus, sondern das alle Beimengungen enthaltende Fuselöl. Das in einer Menge von 11 l von der genannten Fabrik erhaltene Fuselöl stellte ein Gemisch von leichtem und schwerem Öl dar, hatte eine gelbe Färbung, den Geruch von Amylalkohol und ein spez. Gew. von $D \frac{0}{0} = 0{,}846$. Das Öl wies bei 23° C im 200 mm-Rohr eine Drehung von — 1,77° auf. Die Untersuchung ergab ferner, daß das Eichel-Fuselöl in qualitativer Hinsicht vollständig dem aus Roggen und Kartoffel gewonnenen Fuselöle gleicht und zum größten Teil aus einem Gemisch von Isoamyl- und optisch aktivem Amylalkohol besteht und außerdem, berechnet auf wasserfreies Fuselöl minus Äthylalkohol, noch etwa 9,8% Isobutylalkohol, etwa 2,7% Normal-Propylalkohol, Äthylakohol, und in sehr geringen Mengen Normal-Hexylalkohol (?), Essigsäurealdehyd, zusammengesetzte Äther und Furfurol enthält. *A. Rammul.*

Hermann Fühner: Pharmokologische Studien an Seeigeleiern. Der Wirkungsgrad der Alkohole. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1905, **52**, 69—82.) — Verf. studierte die Einwirkung verschiedener Alkohole auf in der Entwickelung begriffene Seeigeleier, um den Wirkungsgrad der einwertigen Alkohole genauer festzustellen, nachdem er bereits früher gefunden hatte, daß normaler Propylalkohol für Seeigeleier etwa dreimal so giftig ist wie Äthylalkohol und dieser dreimal so giftig wie Methylalkohol. Da dieser Befund auf eine gesetzmäßige Zunahme des Wirkungsgrades in der homologen Reihe der einwertigen Alkohole hindeutet, so wurden die Versuche ausgedehnt auf den normalen Butyl-, den Gärungsamyl-, den normalen Heptyl-, normalen Oktyl- und Kaprylalkohol. Es ergab sich, daß der Methylalkohol eine Sonderstellung einnimmt, da er nicht dreimal, sondern nur etwa zweimal weniger giftig ist als der Äthylalkohol. Abgesehen hiervon ließ sich folgende Gesetzmäßigkeit feststellen: In der homologen Reihe der einwertigen gesättigten primären Alkohole nimmt die Wirksamkeit für die normalen (mit unverzweigter Kette) Glieder um ein Konstantes zu; jedes folgende Glied ist dreimal so wirksam als das vorhergehende. Die Glieder mit verzweigter Kette und die sekundären Alkohole sind weniger wirksam als die erstgenannten. Hiernach ist der Satz, daß die Wirksamkeit der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht zunimmt (Richardson 1869) bestätigt. Inwieweit diese Gesetzmäßigkeit für Lebewesen im allgemeinen, insbesondere für höhere Tiere gilt, läßt sich noch nicht entscheiden. — Weitere Versuche ergaben, daß Harnstoff für in der Entwickelung begriffene Seeigeleier chemisch ganz indifferent ist, während Glycerin, Mannit und Sacharose dies nicht sind und eine stärkere Schädigung hervorrufen, als dem osmotischen Druck ihrer Lösung entspricht. Harnstoff, Zucker und Kolloide waren nicht imstande, den schädigenden Einfluß des Alkohols auf die Zellfunktionen zu verringern; solche Mischungen sind im Gegenteil in höherem Grade schädlich als die reine Alkohollösung. — Endlich teilt Verf. seine entwickelungsgeschichtlichen Beobachtungen an Seeigeleiern in alkoholischer Flüssigkeit mit.

G. Sonntag.

Th. Bokorny: Einige Beobachtungen über Esssigbildung. (Centrbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, **12**, 484—486.) — Verf. bringt einige Versuche über die Lebensbedingungen des Essigpilzes. 18 und 13% Alkohol unterdrücken das Wachstum des Essigpilzes ganz, 8% verlangsamen es noch bedeutend. Das Protoplasma der Essigpilzzelle ist also in seiner Gesamtleistung, wie sie sich in der Assimilation, dem Wachstum und der Vermehrung zeigt, schon gehemmt bei einer Verdünnung des Alkohols (14%), welche die Essiggärung noch nicht aufhören macht. Die Gesamtlebenskraft des Essigpilzes erlischt also erheblich früher als die oxydierende Kraft desselben. Immerhin besteht aber nur ein gradueller Unterschied zwischen beiden. 0,2—1% Borsäure beeinträchtigen bezw. verhindern das Wachstum des Essigpilzes.

0,1 % Benzoesaures Natron ließ erst nach 6 Tagen etwas Pilzvegetation aufkommen, 0,5 % gar nicht. Alaun verhindert bei 0,5 % die Essigbildung und das Wachstum des Essigpilzes noch nicht, 1 % verzögert etwas. o- und p-Kresol vermögen schon in einer Menge von 0,1 % die Essigbildung zu verhindern. *H. Witt.*

Armin Röhrig, W. Ludwig und **H. Haupt:** Edelbranntweine. (Bericht der chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1905, 70—71.) — Die Untersuchung von reinen, im Ursprungsland bereiteten Edelbranntweinen hatte folgendes Ergebnis:

No.	Bezeichnung	Herkunft und Marke	Preis inkl. Fracht, Zoll für 100 l	Spezif. Gewicht bei 15°	In 100 ccm sind enthalten			
					Alkohol		Extrakt	Asche
			Mk.		g	ccm	g	g
1	Arac pur . .	Gottfr. Meyer, Amsterdam . .	300	0,9201	45,36	57,16	0,1156	0,0296
2	„ „ . .	W. van Kempen, Holland . .	252	0,9168	46,24	58,27	0,064	0,0072
3	Batavia-Arak .	Ellinkhuysen & Zoonen, Rotterdam	283	0,9121	48,25	60,80	0,0688	0,0080
4	Jamaika-Rum .	C. W. Eves & Co., London . .	385	0,8924	54,90	69,18	0,572	0,0084
5	„ .	Browne, Rosenheim & Cie., London	380	0,8951	54,02	68,08	0,3390	0,0056
6	„ .	W. van Kempen, Holland . .	295	0,8828	58,04	73,14	0,520	0,0064
7	Cognac pur . .	La grande Marke, Cannus frères Cognac	500	0,9206	45,60	57,53	1,061	0,0062
8	„ „ . .	Ferd. Drouhet & Co Kognak .	380	0,9213	46,31	58,36	1,4452	0,0182
9	Kognak . . .	Hennessy, 1888 Eau de vie . .	492	0,9256	44,05	55,51	0,7874	0,0066
10	„ . . .	A. C. Meukow	538	0,9431	37,26	46,96	1,085	0,0080
11	„ . . .	Tricoche Bennoit & Co. . . .	505	0,9414	37,74	47,56	1,0094	0,0118
12	„ . . .	Petite Champagne, Tricoche Bennoit & Co.	400	0,9120	48,35	60,93	0,525	0,0076
13	„ . . .	Moullon & Cie, Cognac fin bois pur	355	0,9036	51,66	65,10	0,662	0,0052
14	Deutsch. Kognak	Metzger & Böhme	unbekannt	0,9499	32,85	41,40	1,42	0,023
15	Kunst-Kognak .	Leipzig	unbekannt	0,9584	31,69	39,93	1,77	0,0186

Hinsichtlich der Preise ist zu berücksichtigen, daß Zoll und Fracht für Kognak, Rum oder Arak etwa 175 Mk. für 100 kg auf Faß, oder 270 Mk. für 100 kg auf Flasche betragen. *C. Mai.*

H. Hanow: Die in der neuen Brennkampagne untersuchten Maischen und Schlempen. (Zeitschr. Spiritusind. 1904, 27, 514—515.)

J. Hockauf: Über als „Enzian" bezeichnete Wurzeln. (Chem.-Ztg. 1904, 28, 1086—1089.)

Haupt: Zum Handel mit Essig. (Pharm. Centrh. 1904, 45, 945—946.)

Patente.

Dr. Wilhelm Siepermann und **Emil Fudickar** in Elberfeld: Verfahren zur Destillation von Fruchtbranntwein und anderen aromatischen Lösungen bei niedriger Temperatur unter Benützung einer Flüssigkeitskolbenluftpumpe. D.R.P. 160907 vom 14. August 1904, Zusatz zum Patente 153000 vom 24. März 1903. (Patentbl. 1905, 26, 1040.) — Das Verfahren zur Benutzung der durch das Patent 153000 geschützten Flüssigkeitskolbenluftpumpe zwecks Destillation von Fruchtbranntwein und anderen aromatischen Lösungen bei niedriger Temperatur ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation des Destillates mittels Oberflächenkondensators in einem oberhalb der Fallrohre angeordneten Gefäß erfolgt und durch das sich hier sammelnde Kondensat allein oder in Verbindung mit schon vorhandenem, aus einem Sammelbehälter zugeführten Kondensat beim Abfluß dieser Flüssigkeit durch die Fallrohre in diesen die Bildung der Flüssigkeitskolben hervorgerufen und dadurch die Aufrechterhaltung des Vakuums im Destillierapparat bewirkt wird. *A. Oelker.*

Konservierungsmittel.

R. Bassenge: Über die Wirkung der Borsäure auf einige Bakterien der sog. Fleisch- und Wurstvergiftungen. (Zeitschr. exper. Pathol. und Therap. 1905, **2**, 113—116.) — Die entwickelungshemmenden Eigenschaften der Borsäure auf Fäulnisbakterien in Fleischkonserven sind empirisch bestätigt; systematische Untersuchungen über die keimtötenden und entwickelungshemmenden Eigenschaften der Borsäure sind jedoch noch nicht angestellt worden, auch liegen keine Untersuchungen darüber vor, ob der Zusatz von Borsäure zu Fleischkonserven nicht nur die Fäulnisbakterien an der Entwickelung hindert, sondern ob er auch diejenigen Bakterien unschädlich macht, die für die Entstehung der Fleisch- und Wurstvergiftungen verantwortlich zu machen sind. Von einem Nutzen der Borsäure für die Fleischkonservierung wäre man vom Standpunkte des Arztes erst dann zu sprechen berechtigt, wenn Borsäurezusatz zu Fleischkonserven auch diese gefährlichen Fleisch- und Wurstgift-Bakterien mit Sicherheit vernichtete, während der Schlächter nur das Interesse hat, daß durch Entwickelungshemmung der Fäulnisbakterien mittels Borsäure seine Ware marktfähig bleibt. Verf. hat Versuche angestellt mit Kulturen von Bac. botulinus, zwei verschiedenen von van Ermengem gezüchteten Fleischvergiftungsbacillen, einem gelegentlich einer Massenvergiftung isolierten Bacillus, dem Gaffky-Ebert'schen Bacillus und Bacterium coli. Die Versuche haben ergeben, daß die hier in Betracht gezogenen Bakterien durch einen Zusatz von 2 % Borsäure weder in der Entwickelung gehemmt, noch viel weniger dadurch abgetötet werden. Somit hat der Borsäurezusatz zu Nahrungsmitteln zur Befreiung derselben von pathogenen, für Menschen besonders gefährlichen Mikroorganismen nicht den geringsten Zweck. Ein durch derartige Bakterien infiziertes Fleischpräparat würde nichts von seiner Gefährlichkeit für die menschliche Gesundheit einbüßen, während die konservierenden Eigenschaften der Borsäure die Zersetzung durch die weniger widerstandsfähigen Fäulnisbakterien verhindern und so der an sich gesundheitsschädlichen vergifteten Nahrung das Aussehen einer gut erhaltenen oder frischen Fleischkonserve verleihen würde. Aus diesem Grunde berechtigen die Versuche zu dem Schluß, daß die Konservierung von animalischen Nahrungsmitteln mittels Borsäure für den reellen Fabrikanten praktisch keinen Nutzen bietet, für den Konsumenten aber infolge der Unwirksamkeit der Borsäure auf die genannten pathogenen Bakterien eine schwere Gefahr in sich schließt.

G. Sonntag.

R. H. Williams: Studie über Verfahren zur Formaldehydbestimmung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 596—601.) — Eine kritische Vergleichung der Verfahren führte zu nachstehenden Schlußfolgerungen: Die Jodmethode (Z. 1902, **5**, 123 und 124) ist schnell und genau und bei reinen verdünnten Lösungen vorzuziehen. — Das Wasserstoffsuperoxydverfahren (Z. 1900, **3**, 88 und 583) ist das befriedigendste bei starken, unreinen Lösungen; die zur vollständigen Oxydation nötige Zeit ist sehr verschieden und hängt von Konzentration und Temperatur ab. — Das Kaliumcyanidverfahren (Z. 1904, **7**, 317) ist für verdünnte, unreine Lösungen zu empfehlen. Die Resultate sind niedriger als die bei den Oxydationsverfahren erhaltenen. — Bei der Legler'schen Methode (Z. 1902, **5**, 123 und 685) ist der Endpunkt der Reaktion nicht genügend scharf zu erkennen, was ebenso wie die niederen Werte anderen Ursachen zuzuschreiben ist, als dem Einfluß starker Säuren auf Hexamethylentetramin. — Etwa vorhandener Paraformaldehyd verhält sich wie Formaldehyd. — Die bei den beiden verschiedenen Arten der Verfahren beobachteten Abweichungen der Resultate beruhen auf den Verfahren anhaftenden Ursachen, nicht auf der Anwesenheit von Verunreinigungen oder von polymerisiertem Formaldehyd. Augenscheinlich sind entweder die Kondensationsreaktionen nicht vollständig, oder ein kleiner Teil der bei den Oxydationsreaktionen entstehenden Ameisensäure wird weiter oxydiert.

G. Sonntag.

Fr. Bonnet: Eine kolorimetrische Methode für den Nachweis und die Bestimmung des Formaldehyds. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 601—605.) — Eine von Grünhut (Zeitschr. anal. Chem. 1900, **39**, 329) angegebene Reaktion des Formaldehyds mit Morphin hat Verf. in folgender Weise benutzt: In einem Exsikkator wird über die Formaldehyd enthaltende Substanz ein Uhrglas mit 1 ccm frisch bereiteter Morphinsulfatlösung (0,35 g Morphinsulfat in 1 ccm reiner Schwefelsäure) gestellt, oder auf ihr schwimmen gelassen. Je nach der Menge des vorhandenen Formaldehyds färbt sich die Morphinlösung rötlich bis tiefblau. Die Reaktion wird am besten bei einer Temperatur von 20° angestellt. In Milch hat Verf. Formaldehyd noch in einer Verdünnung von 4 : 1000000 durch die nach 2½ Stunden eintretende Färbung der Morphinlösung nachweisen können. Salicylsäure, Benzoesäure, Wasserstoffsuperoxyd, Aceton, Äther, Alkohol, Chloralhydrat, Chloroform, Ameisensäure, Furfurol, Schwefelkohlenstoff gaben die Reaktion nicht. Methylalkohol, Acetaldehyd und Akrolein lieferten bräunliche, Benzaldehyd und Fuselöl schwach gelbe Färbung. — Durch Vergleichung der Färbung mit den bei Lösungen von bekanntem Formaldehydgehalt erzielten läßt sich das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds benutzen. *G. Sonntag.*

L. Lindet: Die Verfahren zum Nachweis von Formaldehyd in mit Formol denaturiertem Alkohol. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 475—477.) — Von den zum Nachweis des Formaldehyds in der Milch vorgeschlagenen Verfahren gibt Verfasser dem von Eury (**Z.** 1905, **9**, 167) den Vorzug; sie beruht auf der Violettfärbung, welche mit Formalin versetzte Milch mit einigen Tropfen Eisenchlorid und Schwefelsäure gibt und kann mit einigen Abänderungen für den Nachweis von Formaldehyd in Alkohol benutzt werden. In 10 ccm des zu prüfenden Alkohols verteilt man eine Prise trockenen Kaseins, fügt einige Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, dann 10 ccm Phosphorsäure und schließlich 10 bis 15 ccm Schwefelsäure hinzu. Bei Gegenwart von Formol entsteht sofort eine violette Färbung, anderenfalls eine braune. Die Reaktion läßt noch Formaldehyd in der Verdünnung 1 : 300000 erkennen. Acetaldehyd gibt keine Reaktion, nur bei sehr großer Menge tritt Schwärzung auf. Gewisse höhere Aldehyde scheinen dieselbe Violettfärbung zu geben; die Vorläufe, die man denaturiert, enthalten diese Aldehyde nicht. *G. Sonntag.*

Über den Nachweis von Fluor in Nahrungs- und Genußmitteln. (Pharm. Ztg. 1904, **49**, 967.)

L. Rosenthaler: Über die Eisenverbindungen der Salicylsäure. (Arch. Pharm. 1904, **242**, 563—567.)

Abwasser.

C. Weigelt: Beiträge zur Lehre von den Abwässern II. Kleine Mitteilungen. 4. Das Neutralisationsvermögen verschiedener Kalkgesteine sauren Abwässern gegenüber. (Chem. Industrie 1904, **28**, 551—554.) — Der Vorschlag, behufs Entsäuerung die schwefelsäurehaltigen Abwässer durch ein mit leichtlöslichem Kalkstein ausgemauertes Gerinne dem öffentlichen Gewässer zufließen zu lassen, erwies sich als unpraktisch. Den bei Versuchen mit verschiedenen Kalkkarbonatgesteinen (karrarischer Marmor, schlesischer, Kelheimer Marmor, Heinersdorfer, Rüdersdorfer Kalkstein) zeigte es sich, daß die Bindung der Säure alsbald völlig versagte. Wollte man aber eine fortgehende Neutralisation erreichen, so würde das dazu erforderliche Wasserquantum schon allein lediglich als Verdünnungswasser eine Selbstreinigung bewirken. Bei salzsauren Abwässern wird man unter Umständen eher daran denken können, dieselben zwecks Entsäuerung durch mit Kalkkarbonatbrocken gefüllte Holzrinnen oder -kästen laufen zu lassen. *W. Roth.*

M. Hoffmann: Ein neues Klärverfahren zur Reinigung von städtischen Abwässern mit gleichzeitiger Gewinnung und Verwertung des darin enthaltenen Fettes. (Mitteil. der Deutschen Landw.-Gesellsch. 1904, **19**, 104—106.) — Ein Verfahren zur Beseitigung von Fetten aus Abwässern mittels der Apparate von Kremer wurde in einer Klärungsversuchsanlage auf dem Rieselgute Osdorf bei Berlin erprobt. Die Abwässer durchlaufen zunächst einen Sandfang und treten gleichzeitig in mehrere unter sich in Verbindung stehende Apparate, in denen die leichteren, fetthaltigen Schwebestoffe in jedem einzelnen Apparat unter dem Deckel des inneren Gefässes, die Sinkstoffe aber in dem für mehrere Apparate gemeinsam angeordneten Unterbau nach dem Boden hin derart abgeschieden werden, daß die sich dort an der Bodenverjüngung ansammelnden festen Stoffe durch eine sehr langsam gehende Transportschnecke, die mittels besonderer Vorrichtung durch das ankommende Wasser selbst in Bewegung gesetzt wird, unmittelbar nach der mit den Klärbehältern in Verbindung stehenden Schlickpresse gefördert werden. In dieser findet eine Entwässerung soweit statt, daß sich die Preßrückstände leicht formen und an der Luft trocknen lassen. — In einer Sitzung des Sonderausschusses für Abfallstoffe der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft, der die Anlage besichtigt hatte, wurde das Verfahren günstig beurteilt und hervorgehoben, daß es überall mit Vorteil eingeschaltet werden könnte, nicht nur als gute Vorklärung für Rieselfelder, sondern auch für das biologische Verfahren. *G. Sonntag.*

Reuschenberg: Paschen's Abwasserreinigung. (Deutsche Zuckerindustrie 1904, **29**, 356.) — Verf. führte im technischen Verein für Zuckerfabrikanten zu Magdeburg am 3. Februar 1904 zu der Frage, welches Verfahren geeignet sei, den regierungsseitig gestellten Anforderungen an die Reinhaltung der Gewässer zu genügen, folgendes aus: „Die Regierung verlangt im allgemeinen, daß die gereinigten Abwässer nicht mehr der stinkenden Fäulnis zugänglich sein und keine höhere Alkalität als 0,02% aufweisen sollen. Von Dunbar und Thumm ist nun auf Grund zahlreicher Beobachtungen der Satz aufgestellt worden, daß, sofern es sich um biologisch gereinigte Abwässer handelt, diese der stinkenden Fäulnis nicht mehr zugänglich sind, wenn eine Herabsetzung der Oxydierbarkeit, des organischen Stickstoffs bezw. Albuminoid-Ammoniaks oder des Glühverlustes des Abdampfungsrückstandes um 60—65% oder mehr erreicht wird. — Eine Wasserreinigungsanlage, welche diesen Anforderungen in der vollkommensten Weise Rechnung trägt, ist die vor etwa 4 Jahren von der Maschinen- und Werkzeugfabrik Aktien-Ges. von A. Paschen (Cöthen) in der Zuckerfabrik Helmsdorf gebaute Anlage, denn nach den Untersuchungen von Herzfeld (Berlin) und Drenkmann (Halle) betrug in den dort gereinigten Wässern die Abnahme der Menge der organischen zersetzlichen Stoffe im Durchschnitt 94%, und die Alkalität betrug nur 0,001—0,002%. Bei der Helmsdorfer Anlage — dieselbe wird nicht näher beschrieben — ist besonderes Gewicht auf die Entfernung der Proteinsubstanzen gelegt worden, weil gerade die Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper das Gelingen der Reinigung in Frage stellen, zumal dort, wo Filterbecken zu einer Anlage gehören. Denn in eiweißhaltigen Abwässern werden zwar in den oberen Schichten die Eiweißkörper vollständig zu Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und vielleicht auch Schwefelsäure oxydiert, in den tieferen Schichten dagegen findet eine Reduktion der Eiweißkörper statt, deren Endprodukte, ölige oder teerige Massen, wie sie z. B. stets im Moorboden und Kohlenlagern vorkommen, sich auf dem Boden der Filterbecken absetzen und die Filtration verhindern. Dieser Übelstand wird bei der Helmsdorfer Anlage, bei deren Ausführung der Erbauer sich lediglich natürlicher und deswegen einfacher und billiger Mittel bedient hat, völlig vermieden und der Berichterstatter glaubt daher, das Helmsdorfer Verfahren als das brauchbarste unter allen vorhandenen empfehlen zu können. *A. Oelker.*

A. Herzfeld, Brüggemann und **Ahlers:** Versuche über die Wirkung des Kalkes bei der Abwässerreinigung mit und ohne Vergärung. (Zeitschr. Vereins Deutsch. Zucker-Ind. 1905, [NF] **42**, 169—176.) — Verff. prüften das Verfahren von Proskowetz zur Reinigung der Zuckerfabrik-Abwässer dahin, ob durch die Kälkung des einmal gerieselten Wassers eine weitergehende Reinigung stattfindet, als durch direkte Kälkung des Abwassers. Da man inzwischen erkannt hat, daß die reinigende Wirkung bei dem Proskowetz-Verfahren in der Zersetzung der organischen Substanz durch Gärung begründet ist, und Kolkwitz in der Anwesenheit stickstoffhaltiger Verbindungen die Ursache der Algenbildung erkannt hat, wurden folgende 3 Versuchsreihen ausgeführt: Ein künstlich hergestelltes Abwasser wurde der Hefen-, Milchsäure- und Buttersäuregärung unterworfen, und sowohl für sich, als nach Zusatz von Kalk auf Stickstoff und Oxydierbarkeit untersucht; ebenso wurde das ursprüngliche Abwasser vor der Gärung und nach dem Zusatz von Kalk untersucht: Reihe I: Das Abwasser, hergestellt aus 100 ccm Rübenpreßsaft zu 10 l Wasser, wurde 6 Tage der sauren Gärung überlassen — Acidität 0,024—0,028 % in Schwefelsäure ausgedrückt — und dann auf Oxydierbarkeit untersucht. Der Zusatz von Calciumkarbonat hatte nur sehr wenig gewirkt, während der Zusatz von Ätzkalk bei der Milchsäuregärung bei 40° die Oxydierbarkeit von 0,2614 auf 0,1015 herabgesetzt hatte. Das günstigste Ergebnis zeigte die Hefengärung mit nachfolgender Kalkklärung. — Reihe II: Das Abwasser hergestellt aus 300 ccm Rübensaft zu 10 l Wasser zeigte eine Oxydierbarkeit von 2,280 g Sauerstoff und 0,763 g Stickstoff im Liter. Das Wasser wurde 7 Tage der Selbstgärung überlassen; hierbei stieg die Acidität auf 0,0284 %, die Oxydierbarkeit sank auf die Hälfte, der Stickstoffgehalt auf ein Drittel. Durch Zusatz von Kalk wurde die Oxydierbarkeit nur wenig verringert. In einem Parallelversuche wurde das Wasser nach Zusatz von Calciumkarbonat der Selbstgärung überlassen. Die Oxydierbarkeit sank hierbei auf 0,343, der Stickstoffgehalt auf 0,02147 g. Nach Zusatz von Calciumkarbonat zum vergorenen Wasser sank die Oxydierbarkeit auf 0,175, der Stickstoffgehalt auf 0,010 g. — Reihe III: Das Abwasser aus 300 ccm Rübenpreßsaft zu 10 l Wasser zeigte eine Oxydierbarkeit von 2,601 g Sauerstoff und einen Stickstoffgehalt von 0,07 g im Liter. Durch direkte Klärung mit Kalk sank der Stickstoffgehalt auf die Hälfte, während die Oxydierbarkeit unverändert blieb. Die Ergebnisse zeigen eine erhebliche reinigende Wirkung des Kalkzusatzes zu dem vergorenen Wasser. Ganz aufgeklärt ist diese Wirkung nicht, doch scheint es darauf anzukommen, daß die Entwickelung von Lebewesen während der Gärung befördert wird, indem die Abwässer auf einer höheren Temperatur gehalten und die freie Säure durch Calciumkarbonat abgestumpft wird, wodurch die Stickstoffverbindungen assimiliert werden und der Zucker in Verbindungen übergeführt wird, die beim nachherigen Zusatz von Kalk niedergeschlagen werden. *J. Hasenbäumer.*

H. und **L. Pellet:** Nachweis von Zucker in Kondenswässern. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904/05, **22**, 582—584.) — Verff. haben die Beobachtung Drenckmann's bestätigt gefunden, daß ein Nitratgehalt von 150 mg im Liter die α-Naphtol-Reaktion verhindert. Ammoniak stört dagegen (selbst bis zu 2 g im Liter) nicht. Wässer, die suspendierte Stoffe enthalten, müssen durch sorgfältiges Filtrieren, nötigenfalls durch Zusatz von wenig Kalkmilch oder Bleiessig geklärt werden. Fetthaltige Wässer sind mit Petroläther zu entfetten. Die α-Naphtol-Lösung soll farblos, das α-Naphtol rein weiß und frisch bereitet sein. Empfehlenswert ist es, die Reaktion mit 0,5 %-iger Zuckerlösung auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen. Die Schwefelsäure muß farblos sein; enthält sie trotzdem organische Stoffe, so kann sie mit α-Naphtol eine Färbung geben. In diesem Falle genügt es, die Schwefelsäure bis zur Entwickelung weißer Dämpfe zu erhitzen, um sie für die Reaktion brauchbar zu machen. *G. Sonntag.*

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

Franz Goldschmidt: Zur Analyse der Kokos- und Kernölseifen. (Seifenfabrikant 1904, **24**, 201—202). — Zur analytischen Bestimmung des Fettsäuregehaltes in den kokosöl- und kernölhaltigen Seifen, zu welchen die äußerst wichtigen Gruppen der Leimseifen, der Eschweger Seifen und der kaltgerührten Seifen zählen, lassen sich die üblichen gewichtsanalytischen Methoden nicht anwenden, denn es ist bei diesen bekanntlich vor der Wägung der aus der Seife abgeschiedenen Fettsäure eine Trocknung der letzteren bei 100° erforderlich, eine Temperatur, bei der sich die in dem Kokos- und Palmkernöl enthaltenen Fettsäuren von niedrigem Molekulargewicht verflüchtigen. Von Hefelmann und Steiner ist festgestellt worden, daß bei einer Kokosseife von 65% Fettsäuregehalt nach etwa vierstündigem Trocknen bei 100° nur noch 43½% Fettsäuren gefunden wurden. Außerdem bewirkte dieses Trocknen ein Sinken der Säurezahl von 257,2 auf 205,6, ein Beweis dafür, daß fast die gesamten Fettsäuren von niedrigem Molekulargewicht sich bei 100° verflüchtigen. — Vom Verfasser ist nun eine Methode ausgearbeitet worden, die sich von der von Hefelmann und Steiner vorgeschlagenen, nämlich statt der Fettsäuren die Kaliseifen zur Wägung zu bringen, durch große Einfachheit auszeichnet und deshalb besonders für Kontrollanalysen geeignet erscheint. Die Methode ist im wesentlichen folgende: Bevor die eigentliche Analyse ausgeführt wird, isoliert man aus einem größeren Stück Seife in bekannter Weise die Fettsäure, versetzt sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und läßt sie über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Temperaturen über 33° müssen vermieden werden, da das Sulfat das Wasser oberhalb dieser Temperatur wieder abgibt. Falls die Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, so löst man sie in Äther und trocknet diese Lösung in derselben Weise mit Natriumsulfat. Die Fettsäure bezw. die ätherische Lösung wird sodann durch ein trockenes Filter filtriert und, falls Äther verwendet wurde, dieser bei 45—50° verdunstet. Man wägt sodann von den so gewonnenen reinen und unveränderten Fettsäuren 2 g ab und bestimmt mit diesen in bekannter Weise die Säurezahl. — Nachdem so festgestellt ist, wieviel Alkali 1 g Fettsäure entspricht, löst man für die eigentliche Analyse die Seife in Wasser auf, zersetzt sie im Scheidetrichter und schüttelt die Fettsäuren mit Äther aus, wäscht die Lösung zweimal mit Wasser und titriert sie mit ½ N.-Alkalilauge. Die Titration ergibt direkt den Fettsäuregehalt. — Als besondere Vorzüge des Verfahrens werden in erster Linie die Vermeidung jeglicher Erhitzung, die einen Verlust zur Folge haben könnte, sowie der Fortfall der Anwendung von alkoholischer Kalilauge, sowie die große Zeitersparnis angeführt. *A. Oelker.*

Pio Lami: Die fermentative Spaltung der Fette in der Industrie. (Boll. Chim. Farm. 1904, **43**, 607—608.) — Verf. beschäftigt sich mit der technischen Seite des Connstein-Hoyer'schen Fermentverfahrens, für das eine Isolierung oder auch nur Anreicherung des Fermentes von größter Bedeutung sein würde. Verf. hat bei diesbezüglichen Versuchen eine wirksame, gelbliche Fermentlösung gewonnen, über die nähere Mitteilungen folgen sollen. *W. Roth.*

Edmund Graefe: Über die Ungleichmäßigkeit des Stearingehaltes in Kompositionskerzen. (Seifensieder-Ztg. 1904, **31**, 512—513 und 520.) — Bei Kompositionskerzen, d. h. Kerzen aus einem Gemisch von Paraffin (meist ⅔) und Stearin (⅓), hat schon Krey (Journ. f. Gasbeleuchtung 1890, **33**, 430) Differenzen von 2—3% im Stearingehalt in Spitze und Fuß der Kompositionskerzen beobachtet. Nach Verf. ist diese Differenz noch um so größer bei längeren Kerzen; das Kerzenmaterial zeigte sich um so ärmer an Stearin, je weiter es von der Spitze entfernt war. Die Ursache dieser Entmischung liegt nun einzig und allein in dem

zeitlich verschiedenen Erstarren der Masse beim Kerzengießen selbst. Man wird daher behufs Bestimmung des Stearingehaltes einer Kompositionskerze stets die ganze Kerze aufschmelzen und von diesem Durchschnitt eine Probe nehmen müssen. Bei der Fabrikation selbst wird man möglichst schnell, intensiv und gleichmäßig das Kerzenmaterial kühlen müssen. *W. Roth.*

G. Baldracco; Notiz über die Analyse von Dégras. (Collegium 1904, 333—335.) — Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Unverseifbaren in Dégras die trockene Seife zu extrahieren, da diese Methode zuverlässiger ist, als das Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Äther oder Petroläther. Er verfährt in der Weise, daß 15—20 g Dégras mit 5 g Ätzkali in etwas Wasser und 50 ccm Alkohol gelöst und am Rückflußkühler 2—2½ Stunden gekocht werden. Nach Verjagen des überschüssigen Alkohols fügt man 8 g Natriumbikarbonat und 50—60 g ausgeglühten Quarzsand hinzu, trocknet bei 110° und extrahiert im Soxhlet-Apparat mit einem unter 75° siedenden Petroläther. Man wäscht das Extrakt mehrmals mit warmem destilliertem Wasser, trocknet den Petrolätherrückstand bei 110° und wägt. *W. Roth.*

Der Seifenanalysator nach Dr. E. Stiepel zur Untersuchung der Seifen und seifenhaltigen Präparate. (Seifenfabrikant 1904, **24**, 370—371.) — Der neue Apparat zeichnet sich vor bekannten Einrichtungen dieser Art hauptsächlich durch seine große Einfachheit aus und er ist daher besonders für Kontrollanalysen im Betriebe geeignet. — Er besteht im wesentlichen aus einem in einem Stativ angeordneten Erlenmeyer-Kolben, in welchen ein Glasrohr eingeschmolzen ist, das innen bis hart auf den Boden reicht und außen so weit hervorragt, daß man bequem ein Stück Gummischlauch darüber ziehen kann. Auf den außen geschliffenen Hals des Kolbens kann ein cylindrisches Rohr aufgesetzt werden, welches unten ebenfalls eingeschliffen ist und oben mit Ösen, zum Aufhängen des Cylinders an der Wage, versehen ist. Außer diesen Teilen sind dann nur noch einige Glasröhrchen und ein kleiner, mit Gummischlauch versehener Trichter erforderlich. Zur Ausführung der Fettsäurebestimmung verfährt man in folgender Weise: Nachdem das Gewicht des Erlenmeyer-Kolbens festgestellt ist, wägt man in diesem 25 g des zu untersuchenden Präparats ab, gibt etwa 100 ccm einer etwa 10%-igen Schwefelsäure hinzu und erhitzt mittels einer Spiritusflamme so lange, bis die abgeschiedene Fettsäure vollständig klar auf dem sauren Wasser schwimmt. Behufs Trennung der Schwefelsäure von der Fettsäure setzt man nun ein gebogenes Glasröhrchen mittels eines Stopfens auf den Kolben und saugt mittels desselben durch das in den Kolben eingeschliffene Glasrohr etwas warmes Wasser aus einem Becherglas in den Kolben, wodurch in dem Rohre etwa vorhandene Fetttröpfchen zunächst in den Kolben zurückgebracht werden. Hierauf bringt man durch Einblasen von Luft die Schwefelsäure zum Abfließen, saugt dann in derselben Weise, wie oben angegeben, 150 ccm Wasser in den Kolben, erwärmt und wäscht durch Schütteln die Fettsäure aus. Nunmehr wird das eingangs erwähnte cylindrische Rohr, nachdem es gewogen ist, auf den Kolben aufgesetzt und gleichzeitig das in den Kolben eingeschliffene Röhrchen durch einen Gummischlauch mit dem Trichter verbunden. Letzteren stellt man so hoch, daß sein Rand etwas tiefer liegt als der obere Rand des Aufsatzcylinders, um ein Überlaufen der Fettsäure über den Rand des Cylinders zu verhüten, und füllt nun so viel warmes Wasser in den Erlenmeyer-Kolben, daß die Fettsäure vollständig in den Aufsatzcylinder gedrückt wird. Ist die Fettsäure nach einiger Zeit erstarrt, so hebert man das Wasser aus dem Kolben durch Tieflegen des Trichters ab, entfernt den Cylinder von dem Kolben, trocknet die Innenfläche und die untere Fläche des Fettkuchens durch schwaches Betupfen mit Filtrierpapier und wägt den Cylinder. Die Gewichtsdifferenz des letzteren vor und nach der Ausführung der beschriebenen Methode multipliziert mit 4 ergibt direkt den Prozentgehalt des Produktes an Fettsäuren. — Erstarren die Fettsäuren,

wie es z. B. bei Schmierseifen häufig der Fall ist, bei gewöhnlicher Temperatur nicht, so muß man vor dem Aufsetzen des Cylinders auf den Erlenmeyer-Kolben der Fettsäure 5 g Paraffin oder Stearinsäure zusetzen. *A. Oelker.*

Ch. H. Stevenson: Walöl. (Seifensiederzeitung 1904, **31**, 513—514; Chem. Centrbl. 1904, II, 744).

W. Fahrion: Über den Trockenprozeß des Leinöls und die Wirkungsweise der Sikkative. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1196—1200.)

S. v. Rola-Stanislawski: Das Ricinusöl und seine Präparate. (Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1904, **11**, 276.)

B. M. Margosches: Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der natürlichen und künstlichen Asphalte. (Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1904, **11**, 277—279.)

Wilh. Buchwald: Über die Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Türkischrotölen des Handels. (Österr. Chem.-Ztg. 1904, **7**, 490.)

Patente.

Dr. Friedrich Kaeppel in Bad Neuenahr: Verfahren zur Gewinnung von Fettstoffen aus Fäkalien, Effluvien und dergl. in Form von Fettsäuren. D.R.P. 159170 vom 20. Januar 1903 (Patentbl. 1905, **26**, 955). — Zur Gewinnung der Fettstoffe werden die Fäkalmassen zunächst mit starken Basen, z. B. kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien in Form von technischen Laugen, bei höherer Temperatur behandelt. Die dadurch erhaltenen Seifen werden sodann mit warmem Wasser ausgelaugt und aus den, eventuell filtrierten Lösungen die Fettsäuren in bekannter Weise durch Ansäuern abgeschieden. Letztere werden dann schließlich mittels fettlösender Mittel extrahiert, wobei gleichzeitig eine Trennung von Eiweißstoffen stattfindet. Die so erhaltenen Fettsäuren können zur Kerzenfabrikation oder zur Verarbeitung auf Stearin Verwendung finden. — Der rückständige Schlamm läßt sich als Düngemittel verwerten.

Wilh. Heckhausen in Harburg a. E.: Verfahren zur Verseifung von Fettsäuren und Harzen mittels Alkalikarbonaten. D.R.P. 158929 vom 27. April 1904 (Patentbl. 1905, **26**, 615). — Das Verfahren bezweckt die Gewinnung und Ausnutzung der bei der Verseifung entstehenden gasförmigen Nebenprodukte (Kohlensäure) beim Kochen unter Druck. Es besteht darin, daß die aus dem Kochkessel entweichenden Gase in einen Windkessel geleitet werden, aus dem sie nach Reinigungsapparaten und von diesen nach der Verbrauchsstelle gelangen können.

Otto Mannig in Mohorn in Sa.: Verfahren zur Spaltung von Fetten, Ölen, Wachsarten und dergl. mittels Dampfes. D.R.P. 160111 vom 29. Dezember 1903 (Patentbl. 1905, **26**, 898). — Die Erfindung bezweckt, die Dauer der Behandlung der Fette mittels des Dampfes zu verkürzen und Einrichtungen zu treffen, durch welche trotzdem annähernd der gesamte Gehalt an Fettsäuren gewonnen wird. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, daß das Fett, Öl etc. zwecks Spaltung in feinen regenartigen Strahlen und mit starkem Druck auf eine in einem mit Dampf von etwa 8-10 Atm. Spannung erfüllten Raum angeordnete Prellwand gespritzt wird, während der gegen die entgegengesetzte Seite der Prellwand strömende Dampf am Rande der Prellwand hervordringend in dem staubartig verteilten Fett emporsteigt.

Julius Dittel in Sondershausen i. Th.: Verfahren zur Herstellung von Stanzöl für keramische Massen. D.R.P. 158365 vom 18. August 1904. — Zusatz zum Patent 139264 vom 5. August 1902. (Patentbl. 1905, **26**, 540.) — In der Patentschrift 139264 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Stanzöls beschrieben, das darin besteht, daß man 5 Gewichtsteile Stearin und 20 Gewichtsteile Stearinöl in 3 Gewichtsteilen Äther und 46½ Gewichtsteilen Petroleum auflöst. Dieses Stanzöl kann nun dadurch verbessert werden, daß man an Stelle des Stearinöls eine gleiche Menge eines Gemisches von Tannin, Glycerin und Seife verwendet. Hierdurch erhält das Öl eine größere Plasticität und die Arbeitsstücke können bei Benutzung eines solchen Öles leichter aus der Matrize gehoben werden.

Dr. Ruel A. Jones in Stanford, V. St. A.: Seife. D.R.P. 159098 vom 1. Oktober 1903 (Patentbl. 1905, **26**, 655). — Die Erfindung bezweckt den Reklamewert der Seifen und anderer Waschmittel in Seifenform dadurch zu verbessern, daß der Aufdruck auf die Seife bleibend gemacht wird und zwar derart, daß er selbst nach kurzer Benutzung der Seife nicht verschwindet. Dies wird dadurch erreicht, daß man den Aufdruck durch einen dünnen, durchsichtigen Überzug schützt, welcher durch Wasser nicht zerstörbar ist, z. B. aus Paraffin, welches auf den Aufdruck und einen Teil der Seife aufgebracht wird. *A. Oelker.*

Geheimmittel etc.

A. Beythien: Geheimmittel etc. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Dresden 1904, 49—52.) — **Spezial-Ambrosia**, eine grünlichgelbe Salbe zur Erleichterung der Entbindung, war mit etwas Kümmelöl verriebenes Schweineschmalz. — **Dr. Tschernich's Universal-Lungenkraut** war zerschnittenes Kraut von Galeopsis ochroleuca. — **Liebe's Brustthee** besaß die gleiche Zusammensetzung. — **Cozapulver** gegen Trunksucht war Natriumbikarbonat, dem geringe Mengen einer Umbelliferenfrucht, vielleicht Sternanis, sowie Spuren einer Wurzel (Kalmus, Enzian) beigemengt waren. — **Ripp'sche Heilsalbe** ist ein Gemisch von Terpentin, Eigelb, Paraffin, Wachs, Aluminiumacetat, Perubalsam, Borsäure, Salizylsäure und Riechstoffen. — **Hygienische Brillantine Heliosa**, ein Haarfärbemittel, ist eine mit kölnischem Wasser aromatisierte ammoniakalische Silberlösung. — **Bickmores Wundkur** für Pferde und Vieh von Bickmore Gall Cure Co. in Old Town, Maine U. S. A. ist ein mit Ultramarin gefärbtes Gemisch von Vaselin mit Borsäure, Schwefel (9,67 %) und Alaun. — **Heuschkel's Kolkodin** gegen Pferdekolik setzt sich aus zwei Präparaten zusammen, 1. einer bräunlichen Flüssigkeit, bestehend aus einer mit denaturiertem Spiritus bereiteten Tinktur aus Arnika, Zitwerwurzel u. s. w. und 2. einem weißen Pulver aus 40 g Zucker und 60 g Arsenik. (!) — **Makrobion** ist ein Gemisch von Kochsalz und Kieselgur mit geringen Mengen Glaubersalz, Natriumbikarbonat und Phosphaten (vergl. **Z.** 1904, 8, 287). *C. Mai.*

H. Lührig: Geheimmittel etc. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1904, 34.) — **Krampftropfen** bestanden aus einem Gemische von Zuckersaft mit Fenchel und Baldrianauszügen. — Zahnheilmittel **Causticum** enthielt Kreosot und Arsen in wasserlöslicher Form. — **Painless**: Pflanzenauszug in Chloroform. — **Schallenmüller's Causticum**: Kreosot und wasserlösliche Arsenverbindungen. — **Potassocaine**: Kokain in Alkoholäther. — **Nervenpasta**: Nelkenöl und Arsen in wasserlöslicher Form. *C. Mai.*

A. Reinsch: Geheimmittel etc. (Bericht des Untersuchungsamtes Altona 1904, 24.) — **Mittel gegen Lungenschwindsucht** war ein mit Salicylsäure versetzter und mit Wasser verdünnter Zuckersyrup. — **Wunderessenz** bestand aus einem alkoholischen Pflanzenauszuge, worin Kampfer, Aloe und Myrrhen nachgewiesen werden konnten. — **Puffi**, ein Ungeziefervertilgungsmittel, bestand im wesentlichen aus einer grüngefärbten Mischung aus Petroleum und Amylacetat. *C. Mai.*

Armin Röhrig, W. Ludwig und **H. Haupt:** Geheimmittel etc. (Bericht der chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1904, 85—87.) — **Lipsia-Hautbalsam** war mit Arnika aromatisierte Vaseline. — **Exzemin** gegen Hautausschläge u. s. w. bestand aus gleichen Teilen gefälltem Schwefel und Schweineschmalz. *C. Mai.*

H. Kreis: Geheimmittel etc. (Bericht des Kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt 1904, 25 und 30.) — **Gasin** zur Erhöhung der Leuchtkraft des Petroleums, war Naphtalin mit Mennige. — **Rhodin** zur Vertilgung von Ungeziefer bestand aus Naphtalin mit etwas Eisenoxyd. — **Kathairin** zum Reinigen von Bierpressionen war gepulvertes Ätznatron. — **Frenchs Remedy** No. 2 A gegen Epilepsie ist eine wässerige Lösung von etwa 40 % der Jodide und Bromide des Kaliums und Ammoniums. — **Caramels santé** bestand aus einer mit wenig Himbeersaft aromatisierten, konzentrierten Rohrzuckerlösung. *C. Mai.*

F. Schaffer: Geheimmittel etc. (Bericht des Kantons-Chemikers Bern 1904, 9—10.) — **Heymidta**, krystallisierte Holzaschenlauge, war nahezu reines Natriumsulfat mit Spuren Kaliumkarbonat. — **Sodex** bestand aus kalzinierter Soda. *C. Mai.*

F. Zernik: Untersuchungen von Geheimmitteln etc. (Apoth.-Ztg. 1905, **20**, 22 .... 779.) — Noordyl-Tropfen (S. 22). — Das früher unter der Bezeichnung Noortwycks Diphtheriemittel vertriebene Präparat führt jetzt den Namen Noordyl-Tropfen; es ist eine fast klare, braune Flüssigkeit von sauerer Reaktion und Teergeruch, die aus verdünntem Spiritus 32,5, Buchenholzteer und Ol. Rusci je 5 g, Pfefferminz- und Anisöl je 2 Tropfen, Saccharin 0,05, Schwefelkalium 2, Tinct. Castorei 2 g besteht.

Pink-Pillen. (S. 92.) — In den von Gablin & Co. in Paris vertriebenen Pillen ließen sich Eisen, Kalium, Mangan, Schwefelsäure und alkohollösliche Phosphorsäure nachweisen; letztere läßt auf die Anwesenheit von Lecithin schließen. Der sauere Auszug gab ferner die Aloinreaktion nach Bornträger.

Slankal. (S. 137.) — Das von F. J. Wallbrecht in Berlin vertriebene Entfettungsmittel ist ein schwach rosa gefärbtes Pulver, das als Gemisch von Weinsäure 30, Zitronensäure 16, Weinstein 4, Chlornatrium 14 und trockenem Natriumkarbonat 36 % anzusehen ist.

Antipositin. (S. 187—188.) — Das von der Firma Dr. med. Wagner & Marlier vertriebene Mittel gegen Fettleibigkeit ist ein gelbliches, in Wasser unter Aufbrausen lösliches Pulver, das im wesentlichen als Gemisch von Weinsäure, Citronensäure, Natriumchlorid, Natriumbikarbonat oder getrocknetem Natriumkarbonat, einer geringen Menge eines Kaliumsalzes einer der genannten Säuren und möglicherweise auch Natriummalat anzusehen ist.

Vials tonischer Wein. (S. 198—199.) — In 100 ccm fanden sich im Mittel 18,5 mg Chinaalkaloide; ferner wurden gefunden Extraktivstoffe 23,45 g und Stickstoff 202,08 mg in 100 ccm. Wägbare Mengen Eisen fanden sich nicht. Die in der Literatur vorhandenen Angaben entsprechen nicht der tatsächlichen Zusammensetzung des Weines.

Antiépileptique Uten. (S. 225.) — Das Mittel, dessen Zusammensetzung zu wechseln scheint, ist als eine wahrscheinlich mit Malachitsulfosäure grüngefärbte und mit etwa 1 % einer indifferenten, bitteren Tinktur versetzte 16 %-ige Bromkaliumlösung anzusehen, die mit einem nicht näher definierbaren ätherischen Öl, möglicherweise Geraniumöl parfümiert ist.

Dr. med. Franke's Gallensteinmittel. (S. 441—442.) — Das von Dr. med. Franke in Offenbach a. M. vertriebene Mittel besteht aus vier Teilen. 1. Einer Flasche von 5 g Inhalt, der vermutlich eine niedrige homöopathische Verdünnung einer vegetabilischen Tinktur darstellt. 2. Einer Flasche von 150 g, die eine dunkelbraune, trübe Flüssigkeit von eigenartigem, an Sennesblätter erinnerndem Geruch und säuerlichem Geschmack enthält. Im wesentlichen dürfte es sich hier um einen versüßten wässerigen Auszug einer emodinhaltigen Droge, vermutlich Senna oder Frangula handeln. 3. war wie 2. beschaffen. 4. Einer Flasche von 150 g mit schwach rötlich gefärbtem Öl, das seinen Konstanten nach als Olivenöl anzusehen ist.

Alvatunder. (S. 442.) — Das für die zahnärztliche Praxis als Lokalanästhetikum von The Hisey dental Mfg. Co. St. Louis hergestellte Mittel ist eine farblose, klare, nach Phenol riechende Flüssigkeit von schwach sauerer Reaktion, die aus Kokainchlorhydrat 1, verflüssigtem Phenol und entfärbter Jodtinktur je 3 Tropfen, Glycerin 10 und Wasser zu 100 g besteht.

Melioform. (S. 449—450.) — Das von Lüthi und Buhtz in Berlin SW. in den Handel gebrachte Desinfektionsmittel ist eine rote Flüssigkeit, die durch ausgeschiedene Öltröpfchen etwas trübe ist, Geruch nach Bergamottöl und Formaldehyd, sauere Reaktion und ein spez. Gewicht von 1,0857 bei 17° besitzt. Es ist als Gemisch von Formalin (40 %) 25, Aluminiumacetatlösung 15, Borax 2,5, Glycerin 30 und Wasser zu 100 g zu betrachten, das rotgefärbt und mit Bergamottöl parfümiert ist.

Hämostypticum Brüninghausen. (S. 478.) — Das von der Engel-Apotheke von Fr. Junker in Cöln-Ehrenfeld als Mittel gegen Blutungen vertriebene Präparat ist eine dunkelbraune, klare, nach Zimt und Äther riechende Flüssigkeit von bitterem und brennendem Geschmack. Reaktion schwach sauer, spezif. Gewicht 0,952 bei 15°, Extraktgehalt 20,83, Asche 0,546 %. Der Gesamtalkaloidgehalt ergab sich zu 2,34 %; nachgewiesen wurden Berberin und Hydrastin, letzteres in einer Menge von 0,562 %. Der Nachweis von Mutterkorn wurde chemisch und spektroskopisch erbracht. Ferner fanden sich Alkohol, Äther und 10 % Glycerin. Es scheint bei der Darstellung nicht Zimtrinde, sondern Zimtöl verwendet zu sein.

Kuhnke's Mittel gegen Kälberruhr. (S. 487—488.) — Das von R. Kuhnke in Rudolfsfelde vertriebene Mittel ist ein hellgraubraunes Pulver, ohne besonderen Geschmack und Geruch, das ein Gemisch von Tannalbin oder einem ähnlichen Tannin-Eiweißpräparat mit Roggenmehl zu sein scheint.

Oliophen. (S. 527.) — Das von den Vereinigten chemischen Fabriken Julius Norden & Co. Berlin hergestellte Präparat ist eine mit Pfefferminzöl aromatisierte, etwa 15 %-ige Lösung von Salol in Leinöl.

Pastor Felke's Pflanzentonikum. (S. 546.) — Das Mittel ist eine trübe, braune Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, die im wesentlichen als mit Alkohol und dem Auszuge einer emodinhaltigen Droge versetzte, stark versüßte, etwa 15 %-ige wässerige Lösung von Ferrum oxydatum saccharatum anzusehen ist.

Capsula duplex stomachica Bouri. (S. 575.) — Das von Dr. med. Bour in Trier vertriebene Präparat stellt rote, ovale Gelatinekapseln dar, die etwa 0,4 g lockeren weißen Pulvers, sowie je eine weitere kleine schwarze Gelatinekapsel enthalten. Der Inhalt der letzteren bestand aus rund 0,1 g eines Gemenges von etwa 5,5 mg Silbernitrat und weißem Bolus, während das von der roten Kapsel umschlossene Pulver aus Wismutsubnitrat, Natriumkarbonat und -phosphat zusammengesetzt war.

Steiner's Orientalisches Kraftpulver. (S. 576.) — Das von dem hygienischen Institut Dr. Franz Steiner & Co. in Berlin vertriebene Mittel gegen Magerkeit, ein hellbräunliches Pulver mit 6,09 % Aschengehalt, besteht aus Bohnen-, Erbsen-, Linsen- und Reismehl, Zucker, Salz und Natron. Arsen war darin nicht nachweisbar.

Bioson. (S. 576.) — Die Untersuchung des von dem Biosonwerk G. m. b. H. in Bensheim a. d. B. hergestellten Präparates, eines feinen graubraunen Pulvers mit Kakaogeruch und salzigem Geschmack, hatte folgendes Ergebnis: Wasser 8,3, Stickstoffsubstanz 62,48, davon Theobromin 0,15, Asche 4,28, darin Phosphorsäure 1,87, Eisen 0,34, Lecithin 1,11, Fett (Ätherextrakt) 7,42, darin Phosphorsäure 0,0158, entsprechend Lecithin 0,393, Rohfaser 1,0, Stärke 1,91 %.

Uricedin „Stroschein". (S. 592.) — Das von J. E. Stroschein in Berlin zur Bekämpfung der harnsauren Diathese empfohlene Präparat, ein gelblichweißes, gekörntes Pulver von salzigem Geschmack, das sich in Wasser zu einer trüben, sauer reagierenden Flüssigkeit löst, enthält etwa 2,5 % Chlornatrium und 66,5 % entwässertes Natriumsulfat, neben Natriumcitrat und wenig Natriumtartrat. Die Zusammensetzung scheint zu wechseln.

Müglitzol. (S. 600—601.) — Das von den chemischen Werken Müglitz bei Dresden dargestellte Mittel gegen Fußschweiß ist eine bräunliche, trübe Flüssigkeit von stechendem Geruch und neutraler Reaktion, die als mit ätherischen Ölen parfümierte und mit geringen Mengen eines ichthyolartigen Stoffes versetzte, etwa 6 %-ige Lösung von Formaldehyd in denaturiertem Spiritus zu betrachten ist.

Lazarus-Gicht- und Rheumatismus-Seife. (S. 608.) — Die von K. Fritsch in Dresden hergestellte Seife ist eine anscheinend mit geringen Mengen eines nicht näher charakterisierbaren ätherischen Öles versetzte Natronseife von ziemlich geringer Qualität.

Smiths Gloria Tonic. (S. 608.) — Das von J. A. Smith in London als Gicht- und Rheumatismusmittel vertriebene Präparat stellt braune Tabletten von etwa 0,7 g Gewicht dar, die als wesentliche Bestandteile Guayakharz und Jodkalium enthalten.

Nalicin. (S. 671.) — In dem von Adolf Kirch in Wiesdorf a. Rh. als Lokalanästheticum für die Zahnheilkunde hergestellten Präparat, das eine rötlich gefärbte Flüssigkeit darstellt, wurden Alkohol, Phenol, Chlornatrium, sehr geringe Mengen Formaldehyd, Thymol, Nitroglyzerin und 0,779 % Kokainchlorhydrat nachgewiesen.

Winther's Nährsalze. (S. 768—769.) — Echtes hygienisches Nervensalz ist ein Gemisch von Natrium- und Ammoniumphosphat. — Echtes hygienisches Nährsalz I bestand aus Sulfaten (37,4 % SO_4), Phosphorsäure (10,3 %), Kohlensäure (3,1 %), Chlor (6 %) und geringen Mengen Weinsäure; die Säuren sind vorzugsweise an Natrium (29,25 %) gebunden, neben Kalium 0,9 % und Ammonium 0,12 %. — Echtes hygienisches Nährsalz II besteht aus Sulfaten (16,2 % SO_4), Phosphaten (15,3 % PO_4), Chloriden (7,7 % Cl) und Karbonaten (3,5 % CO_2), neben sehr geringen Mengen Weinsäure und Kieselsäure; die Säuren waren gebunden an Natrium 21,2 %, Calcium 3,1 %, Magnesium 1,3 %, Kalium 2,1 %, Ammonium 0,12 %. An Eiweiß gebundenes Eisen war in sehr geringer Menge, Mangan in eben nachweisbaren Spuren vorhanden. — Echtes hygienisches Nährsalz III enthält neben 21 % Milchzucker die gleichen Stoffe wie Nährsalz II. — Echte Schweizer Nährsalz-Milchschokolade enthält neben den gewöhnlichen Schokoladenbestandteilen noch diejenigen von Nährsalz II.

Retterspitzwasser. (S. 788.) — Das Präparat stellt anscheinend ein Gemisch aus einem aromatischen Wasser mit einem vermutlich der Milch entstammenden Eiweißstoffe dar.

Fricke's Rheumatikon. (S. 779.) — Das von Hch. Fricke in Berlin vertriebene Gicht- und Rheumatismusmittel ist eine schwach rosa gefärbte Flüssigkeit, die wahrscheinlich eine rotgefärbte indifferente homöopathische Zubereitung darstellt.

C. Mai.

Aufrecht: Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. (Pharm. Ztg. 1905, **50**, 40—41 u. 227.) — **Fermangol**, ein von A. Meyer in St. Goar a. Rh. hergestelltes Mittel gegen Blutarmut und Nervenleiden ist im wesentlichen eine wässerig-alkoholische, aromatisierte Lösung von etwa 5 % Eisenmangansaccharat, 1,5 % glycerinphosphorsauerem Kalk und 14 % Rohrzucker. — **Lecitogen** von H. Barkowski in Berlin hat das Aussehen, sowie Geruch und Geschmack gewöhnlichen Kakaos; es enthält: Wasser 6,18, Protein 22,14, Ätherextrakt 25,76, Stärke 14,47, stickstofffreie Extraktsubstanz 19,26, Rohfaser 5,83, Asche 6,38 %; in 2,576 g Ätherextrakt = 10 g Substanz fanden sich 0,00845 g Phosphorsäure, entsprechend einem Lecithingehalt von 0,96 %. — **Bodin's Eichel-Hafermehl** besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von gerösteten Eicheln, Hafermehl und geringen Mengen Zucker; es fanden sich darin: Wasser 10,86, Protein 13,4, Fett 4,25, lösliche Kohlenhydrate 5,77, Stärke 61,28, Rohfaser 2,48, Asche 1,96, Phosphorsäure 1,12 %. — **Novol**, ein von W. Sternberg in Eberswalde hergestelltes Mittel gegen Ungeziefer ist eine rotgelbe Flüssigkeit, die als ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, Petroleum, Benzol u. s. w. mit einer alkoholischen Lösung von ölsauerem Ammoniak anzusehen ist. — **Poudre ravissante** der Madame Rosa Schäffer in Wien besteht aus etwa 40 % unreinem Zinkoxyd und 60 % Speckstein. — **Mimi-Tabletten**, ein von E. Luigart in Stuttgart hergestellter Frauenschutz, bestehen aus Borsäure, Chinin, Alaun und Rohrzucker. — **Luigart's antiseptische Sanitaskugeln** bestehen aus Kakaofett mit geringen Mengen Borsäure und Chinin. (S. 40—41.)

Anämose-Milch, Jodeisen-Buttermilchkonserve von W. Lakemeyer in Bonn enthält: Wasser 44,2, Stickstoffsubstanz 1,47, Fett 0,24, nicht reduzierenden Zucker

(als Saccharose) 47,13, reduzierenden Zucker (als Invertzucker) 1,33, Freie Säure (als Milchsäure) 1,47, Asche 4,16 (darin Eisen 0,04), Jod 0,118 %. — **Duran**, von Ludwig Sell & Co. in München als Kräftigungsmittel für Knochen und Zähne in Pastillenform vertrieben, besteht aus: Feuchtigkeit 6,27, Stickstoffsubstanz 6,63, Theobromin 0,42, Fett 12,07, Zucker 48,15, Stärke 1,65, Rohfaser 0,55, Salze 24,68 %. Letztere bestehen vorwiegend aus Calciumphosphat und -karbonat neben geringen Mengen Eisenoxyd, Magnesia, Kali und Chloriden. Die Pastillen sind daher im wesentlichen aus etwa 30 % Kakao, 50 % Rohrzucker. 10 % Calciumphosphat und 10 % Calciumkarbonat zusammengesetzt. — **Vitose**, eine neue Salbengrundlage enthält: Wasser 2,77, Eiweiß 1,86, Fett 71,53, Glycerin 23,82, Asche 0,02 %. — **Romarin**, ein von Dr. Richard Jeschke in Berlin hergestelltes Kraft-Nährpulver, enthält: Wasser 6,47, Eiweiß 6,8, Fett 0,08, Rohrzucker 46,12, Stärke 4,16, Salze 36,37 %. Letztere bestehen vorwiegend aus Alkalikarbonaten, Phosphaten und Chlornatrium neben geringen Mengen von Sulfaten, Kalk und Magnesia. — **Proteïn-Gelatine** der Nahrungsmittel-Centrale in Berlin enthält in 100 Gewichtsteilen der bei 100° getrockneten Masse: Eiweiß 71,25, Fett 0,14, Leimsubstanz 24,77, Mineralstoffe 3,84, darin Phosphorsäure 0,75 g. (S. 227.) *C. Mai.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Preußen. Ministerial-Erlaß betr. Ausübung der Nahrungsmittelkontrolle. Der Erlaß hat folgenden Wortlaut:

Der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten. Berlin, den 20. September 1905.

M. d. g. A. M. Nr. 7451 I. | M. f. H. u. G. IIb 8001.
M. d. J. IIa 6591. | M. f. L. D. u. F. IAa 5884.

Aus den auf meinen, des Ministers der Medizinalangelegenheiten, Runderlaß vom 13. Juli 1904 — M. 7531 — erstatteten Berichten der Regierungs-Präsidenten über die Organisation und über die Erfolge der Nahrungsmittelkontrolle haben wir ersehen, dass die Beaufsichtigung des Verkehrs mit Nahrungs- und Genußmitteln, sowie mit Gebrauchsgegenständen im Rahmen des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 und der dazu ergangenen Ergänzungsgesetze, die für eine nachhaltige Bekämpfung von Verfälschungen und Gesundheitsschädigungen erforderliche Ausgestaltung nicht gleichmäßig gefunden hat.

Zur Herbeiführung einer wirksamen Beaufsichtigung bedarf es, wie die Erfahrung gelehrt hat, einer bestimmten Organisation der Nahrungsmittelkontrolle, wie sie durch die abschriftlich angeschlossenen Verfügungen in den Provinzen Schleswig und Brandenburg, sowie in den Regierungsbezirken Merseburg und Lüneburg mit gutem Erfolge bereits eingerichtet ist und zurzeit besteht.

Ew. Exzellenz ersuchen wir daher ergebenst, eine den örtlichen Verhältnissen angepasste ähnliche Organisation auch für die dortige Provinz ins Leben zu rufen, indem wir hierzu folgendes bemerken:

In erster Linie ist erforderlich, dass eine bestimmte Anzahl von Proben jährlich entnommen und, soweit deren Verfälschung oder Verdorbenheit nicht bereits anderweit genügend erkennbar ist, einer Untersuchungsanstalt zur technischen Prüfung übergeben wird. Ob die Zahl der zu entnehmenden Proben nach der Kopfzahl der Bevölkerung, wie in der Provinz Schleswig und in den Regierungsbezirken Lüneburg und Merseburg, oder nach der Anzahl der Verkaufsstellen zu bemessen ist, wollen Ew. Exzellenz unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse selbst entscheiden. Auch stellen wir dem Ermessen Ew. Exzellenz ergebenst anheim, zu veranlassen, dass in gewissen, namentlich in industriellen Teilen der Provinz die Mindestzahl der Probeentnahmen, sei es durch den Regierungspräsidenten für den Bezirk oder durch den Landrat für den Kreis, auf dem Wege der besonderen Anordnung über das Durchschnittsmass hinaus erhöht werden kann. Überhaupt wird bei dieser allgemeinen Regelung der Organisation stets zu beachten sein, dass nur die Mindestforderungen für die Vornahme der Kontrolle festgelegt werden sollen, während darüber hinaus der Initative der Polizeibehörden die Wahlbestimmung sonstiger Gegenstände für die technische Prüfung, insbesondere hinsichtlich der aus den Kreisen der Bevölkerung etwa eingelieferten Nahrungsmittel etc. vorbehalten bleiben muss.

Die Festlegung eines bestimmten Mindestmasses der Probeentnahme wird um so mehr die gewünschte günstige Rückwirkung auf die Durchführung der Nahrungsmittelgesetzes ausüben können, wenn die erforderlichen chemischen Untersuchungen in durchaus zuverlässiger Weise ausgeführt werden. Hierfür bedarf es gut ausgerüsteter, einer amtlichen Aufsicht unterstellter Laboratorien, deren Leiter wissenschaftlich erprobte, von der Privatindustrie unabhängige Nahrungsmittelchemiker sein müssen. Diesen Anforderungen entsprechen in erster Linie die als öffentlich anerkannten Untersuchungsanstalten. Es ist daher dringend zu erstreben, daß die Vornahme der einschlägigen Untersuchungen tunlichst in diesen Anstalten stattfindet.

Dementsprechend wollen Ew. Exzellenz vor der Herbeiführung einer intensiveren Kontrolle Verhandlungen mit den Gemeinden über die Zuweisung derselben zu dem Zuständigkeitsbezirk bestimmter öffentlicher Anstalten, soweit dies noch nicht geschehen ist, in die Wege zu leiten und demnächst entsprechende Anträge an uns, die mitunterzeichneten Minister der Medizinal-Angelegenheiten und des Inneren, stellen. Andererseits wird auch die Errichtung einer derartigen geeigneten Anstalt, soweit eine solche dortseits bei gebührender Berücksichtigung der bestehenden Anstalten für erforderlich erachtet werden muß, erneut in Anregung zu bringen sein. Die bisher in einzelnen Bezirken seitens der Gemeinden gegen die Errichtung von Untersuchungsämtern gemachten Bedenken dürften, sofern die vorerwähnte gleichmäßige Organisation hinsichtlich der Zuführung einer festen Anzahl von Proben zur gebührenpflichtigen Untersuchung geschaffen wird, als beseitigt gelten. Da derartigen Anstalten auf Grund der festgesetzten Regelung ein entsprechender Umfang der Tätigkeit und somit ein sicherer Einnahmefonds von vornherein garantiert sind, ist ein finanzielles Risiko für den Unternehmer ausgeschlossen, sofern nur darauf Bedacht genommen wird, daß die Zuständigkeitsbezirke ausreichend groß gestaltet werden. In erster Linie wird hierbei in Frage kommen, daß größere Städte oder andere öffentliche Korporationen wie die Landwirtschaftskammern die Einrichtung von Untersuchungsanstalten ihrerseits übernehmen, indem sie sich erforderlichenfalls zugleich die Zuweisung einer die Rentabilität des Betriebes gewährleistenden Zahl von Untersuchungen aus den benachbarten Polizeibezirken durch Vermittelung der Staatsbehörden sichern. Gegebenenfalls empfiehlt sich der Zusammenschluß einer Anzahl benachbarter Städte oder Gemeinden zum Zwecke der Errichtung einer gemeinschaftlichen öffentlichen Untersuchungsanstalt, etwa nach dem Beispiele der Polizeibehörden im Regierungsbezirk Gumbinnen. Aus dem in Abschrift angeschlossenen Vertrage wollen Ew. Exzellenz die Einzelheiten hinsichtlich des dortigen Vorgehens entnehmen und zugleich ersehen, daß in dem Vertrage die wichtige Frage einer geeigneten Art der Probeentnahme durch Beauftragung der Beamten der Anstalten eine nachahmenswerte Regelung gefunden hat. Auch möchten wir nicht unterlassen, auf die Vorteile der hier wie auch in den Provinzen Schleswig und Brandenburg getroffenen Festsetzung eines Durchschnittspreises für jede Untersuchung an Stelle von Einzelgebühren nach Maßgabe eines vereinbarten Tarifs hinzuweisen. Durch einen derartigen Vertrag wird einer übermäßigen Belastung kleinerer Gemeinden vorgebeugt.

Ähnliche Einrichtungen wie im Regierungsbezirk Gumbinnen dürften sich mit gutem Erfolge auch in der Weise treffen lassen, daß die vereinigten Verbände eine Untersuchungsanstalt selbst begründen und in eigene Verwaltung nehmen, den Leiter der Anstalt a's ihren Beamten anstellen und die Kosten im Verhältnis zu der Zahl der veranlaßten Untersuchungen unter entsprechender Berücksichtigung der auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes und des Ergänzungsgesetzes vom 19. Juni 1887 einzuziehenden Straf- und Untersuchungsgelder unter sich verteilen. Die bisher anderweit gesammelten Erfahrungen berechtigen, wie schon in dem gemeinschaftlichen Runderlaß unserer, des Ministers der Medizinal-Angelegenheiten und des Innern, Herrn Amtsvorgänger vom 26. Juli 1893 hervorgehoben ist, zu der Erwartung, daß die Einnahmen aus den Untersuchungs- und Strafgeldern die Ausgaben für die Gründung und Unterhaltung der Anstalten zum mindesten decken, wenn nicht überschritten werden. Unter diesen Umständen wird es voraussichtlich nur der geeigneten Anleitung und Belehrung seitens der Behörden bedürfen, um geeignete Untersuchungsanstalten auch für diejenigen Bezirke zu schaffen, in welchen solche noch fehlen.

Sollte wider Erwarten die dortseits etwa erforderlich erachtete Neueinrichtung eines Untersuchungsamtes bei den beteiligten Gemeinden auf Schwierigkeiten stoßen, so wollen Ew. Exzellenz trotzdem an der Durchführung der verschärften Kontrolle durch regelmäßige Probeentnahme festhalten und alsdann einstweilen die Ausführung der chemischen Untersuchung einer anderweiten vorläufigen Regelung unterziehen.

Einem ausführlichen Berichte über das Veranlaßte und über den Erfolg der dortseitigen Bemühungen wollen wir binnen einem Jahre entgegensehen.

Der Minister der geistl., Unterrichts-u.Medizinal-Angelegenheiten.	Der Minister für Handel und Gewerbe.	Der Minister für Landwirtschaft, Domänen und Forsten.	Der Minister des Innern.
I. A.:	I. A.:	I. A.:	I. A.:
gez. Förster.	gez. Lusensky.	v. Conrad.	v. Kitzing.

An die Herrn Oberpräsidenten.

Aus den **Anlagen** zu diesem Erlasse sei das Nachfolgende hier mitgeteilt:

Anlagen.

I. Provinz Schleswig-Holstein.

Amtsblattbekanntmachung und Anweisung des Regierungspräsidenten zu Schleswig an die Ortspolizeibehörden betr. das Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für die Provinz Schleswig-Holstein vom 25. März 1898. (Nr. I A 24443.)

1. Bekanntmachung. Zum 1. April d. Js. geht die chemische Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie von Gebrauchsgegenständen im hiesigen Regierungsbezirke auf die von der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein unter der Bezeichnung „Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für die Provinz Schleswig-Holstein (Abteilung der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig Holstein)" errichtete Anstalt in Kiel über. Mit demselben Tage geht die bisherige, derzeit unter der Leitung des Dr. Reese in Kiel stehende Untersuchungsanstalt für Schleswig-Holstein in Kiel ein.

Die beteiligten Polizeibehörden werden wegen Übersendung pp. von Proben von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen an die Anstalt der Landwirtschaftskammer zum Zwecke der Untersuchung mit der erforderlichen Anweisung versehen werden. Ausgenommen hiervon ist der Polizeibezirk Altona, für welchen in dem Altonaer städtischen Nahrungsmittel- u. s. w. Untersuchungsamt eine besondere Anstalt bereits besteht.

2. Anweisung des Regierungspräsidenten an die Ortspolizeibehörden. Abschrift übersende ich den Ortspolizeibehörden mit der Anweisung alle zur chemischen Untersuchung entnommenen Proben — mit Ausnahme derjenigen von Petroleum, für welche es bei den bisherigen diesseits bekanntgegebenen Untersuchungen sein Bewenden behält — vom 1. April d. Js. ab dem „Untersuchungsamt für die Provinz Schleswg-Holstein (Abteilung der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein)" in Kiel zum Zweck der Ausführung der erforderlichen Prüfung zuzusenden. — Die von den Polizeiverwaltungen zu überwachenden Gegenstände sind bezeichnet in

1. dem Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (R.-G.-Bl. S. 145);
2. dem Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887 (R.-G.-Bl. 273) und 22. März 1888 (R.-G.-Bl. S. 114);
3. dem Reichsgesetz, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887 (R.-G.-Bl. 277);
4. der kaiserlichen Verordnung, betr. den Verkehr mit Arzneimitteln vom 27. Januar 1890 (R.-G.-Bl. S. 9) und der Polizeiverordnung über das Anpreisen und den Verkauf von Geheimmitteln vom 7. November 1894 (Amtsblatt S. 521) mit Berichtigung vom 16. Januar 1895 (Amtsblatt S. 29);
5. dem Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892 (R.-G.-Bl. S. 597);
6. der Polizeiverordnung, betr. die Einrichtung und Benutzung von Bierdruck-Vorrichtungen vom 23. November 1886 (Amtsblatt S. 1223), 28. Februar 1892 (Amtsblatt S. 67) und 18. Mai 1895 (Amtsblatt S. 210);
7. der ministeriellen Polizeiverordnung über den Handel mit Giften vom 24. August 1895 (Extrabeilage zu Stück 54 des Amtsblattes);
8. der Polizeiverordnung, betr. den Betrieb von Mineralwasserfabriken vom 18. Mai 1895 (Amtsblatt S. 209);
9. dem Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Butter, Käse und Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897 (R.-G.-Bl. S. 475).

Außerdem haben die Ortspolizeibehörden im öffentlichen Interesse die Wahl und Bestimmung sonstiger Gegenstände für die Prüfung durch das Untersuchungsamt, insofern dieselbe notwendig oder zweckmäßig erscheint, frei. Insbesondere bezieht sich dies auch auf aus dem Publikum eingelieferte Gegenstände, welche zu dem Verdachte einer Verfälschung Anlaß bieten.

Der Durchschnittspreis für jede Untersuchung — mit Ausnahme der Weinuntersuchungen — wird bis auf weiteres auf sechs Mark bestimmt. Der Preis für jede nach der Anweisung des Bundesrats vom 16. Juni 1896 auszuführende Weinuntersuchung wird mit Rücksicht auf die schwierigen und zeitraubenden hierfür geltenden Untersuchungsmethoden bis auf weiteres wie bisher auf 25 Mk. festgesetzt.

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Volkszählung vom 2. Dezember 1895 ist aus den Städten auf je 200, aus den Landdistrikten auf je 400 Einwohner eine Probe einzusenden. $^1/_{25}$, also 4%, sämtlicher Proben haben aus Weinproben zu bestehen.

Für die Stadtkreise Kiel und Flensburg beträgt hiernach die einzusendende Probenzahl 428 bezw. 204 (hiervon 17 bezw. 8 Weinproben), in den übrigen Kreisen wird die Verteilung der Probenzahl auf die einzelnen Ortspolizeibezirke durch die Herrn Landräte bewirkt.

Die polizeiliche Kontrolle des Verkehrs mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen ist das ganze Jahr hindurch gleichmäßig zu handhaben, damit die Wirksamkeit derselben jederzeit vorhanden ist. Es darf also keineswegs die Einsendung sämtlicher Proben an das Untersuchungsamt auf längere Zeiträume oder gar bis gegen den Schluß des Jahres verschoben werden.

Am Schlusse des Etatsjahres, spätestens bis zum 1. Mai ist ein Verzeichnis der zur Untersuchung gelangten Gegenstände nach Maßgabe des anliegenden Schemas[1]) an die Herrn Landräte einzureichen. In diesem Verzeichnis sind diejenigen Untersuchungen, welche nur seitens der Polizeiorgane vorgenommen sind (ad II) von denjenigen streng zu scheiden, bei welchen eine technische Prüfung durch das Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Kiel stattgefunden hat (ad I). In das Verzeichnis sind unter III auch die nach Maßgabe der Verfügung vom 14. August 1883 (Amtsblatt S. 517) vorzunehmenden Untersuchungen des Petroleums auf seine Entflammbarkeit aufzunehmen.

Die Polizeibehörden haben darauf besonderen Wert zu legen, daß zur technischen Prüfung nur solche Gegenstände dem Untersuchungsamt eingesandt werden, deren Verfälschung u. s. w. nur mittels besonderer Technik zu ermitteln ist. Gegenstände, deren Verfälschung oder Verdorbenheit pp. anderweitig bereits genügend erkennbar ist, sind lediglich im Polizeiwege zur Untersuchung und geeignetenfalls zur Strafverfolgung zu bringen.

3. Verfügung des Regierungspräsidenten zu Schleswig an die Landräte vom 22. Januar 1902. Es wird verfügt, daß für die Städte mindestens eine Probe auf je 200 Einwohner und für das Land auf je 400 Einwohner jährlich entnommen und dem „Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für die Provinz Schleswig-Holstein (Abteilung der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein)“ in Kiel einzusenden sind.

Dementsprechend wird die Anzahl der Proben für die einzelnen Kreise bestimmt, die diese nach den Ergebnissen der Volkszählung vom 1. Dezember 1900 jährlich einzusenden haben.

II. Provinz Brandenburg.

Verfügung des Oberpräsidenten der Provinz Brandenburg an den Regierungspräsidenten zu Potsdam (O. P. 19937. I.) vom 30. November 1902. — Euer Hochwohlgeboren ersuche ich hiermit zunächst versuchsweise, bis weitere Erfahrungen vorliegen, dahin Bestimmung zu treffen, daß in Ortschaften mit weniger als 2000 Einwohnern in jeder Verkaufsstelle für Nahrungs- und Genußmittel in 2- bis 3-jährigen Zwischenräumen eine Probe zu entnehmen und einer von der Aufsichtsbehörde als öffentlich anerkannten für ihren Bezirk bestehenden Untersuchungsanstalt zur Untersuchung zu überweisen ist, während in den größeren Ortschaften in jeder solchen Verkaufsstelle jährlich mindestens einmal eine Probe zu entnehmen und zu untersuchen ist, daß aber bei vorliegendem Verdacht oder nachgewiesener Unzuverlässigkeit des Geschäftsinhabers häufigere Untersuchungen zu veranlassen sind. Dabei wird besonderer Wert darauf zu legen sein, daß schon die Auswahl und Entnahme der Proben möglichst von Sachverständigen (Beamten des Untersuchungsamtes) vorgenommen wird. — Die genaue Festsetzung der hiernach von den örtlichen Polizeiverwaltungen pflichtmäßig vorzunehmenden Untersuchungen wird zweckmäßig in Landkreisen dem Landrat zu überlassen sein. — Ferner wird es zweckmäßig sein, wie es am Schlusse des Berichtes in Aussicht genommen scheint, das Nahrungsmittelamt zu veranlassen, vierteljährlich der Kreisbehörde eine Nachweisung der vorgenommenen Untersuchungen und der Auftraggeber einzureichen, damit von dort aus kontrolliert werden kann, in welchem Umfange die örtlichen Polizeibehörden die Nahrungsmittelkontrolle ausüben.

Ich stimme schließlich auch dem dortseitigen als zweckmäßig anzuerkennenden Vorschlage bei, daß — soweit es nicht auch die Kreise tun — die Polizeibehörden Vereinbarungen mit der Landwirtschaftskammer treffen, um sich den billigen Preis von 3 M. für eine Untersuchung zu sichern, und ersuche auch in dieser Hinsicht das Erforderliche zu veranlassen. Schließlich mache ich noch darauf aufmerksam, daß ich den Herrn Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten gebeten habe, in Hinblick auf die jetzt getroffenen Anordnungen über die Inanspruchnahme der vom Staate als öffentlich anerkannten Untersuchungsanstalten bei der polizeilichen Nahrungsmittelkontrolle darauf hinzuwirken, daß für die nächste Zeit davon Abstand genommen wird, die staatliche Anerkennung als öffentliche Untersuchungsanstalt weiteren Instituten zuteil werden zu lassen. Der Schlußsatz der Rund-

[1]) Dieses Schema enthält die in der Anweisung selbst vermerkten drei Abteilungen (I, II u. III) und ferner Angaben über 1. Laufende Nummer, 2. Name und Wohnort der Gewerbetreibenden, 3. Datum der Revision, 4. Name des Revidierenden, 5. Gegenstand der Untersuchung, 6. Ergebnisse der Untersuchung, 7. Bezugsquelle der betreffenden Ware (Name und Wohnort des Lieferanten), 8 Getroffene Verfügung, 9. Angabe des etwaigen gerichtlichen Urteils, 10. Angabe der Kasse, welcher die etwa festgesetzte Geldstrafe zugefallen ist, 11. Sonstige Bemerkungen.

verfügung vom 28. August d. J., welcher mit der hier ausgesprochenen Absicht in Widerspruch steht, wird daher auch einer Modifikation bedürfen.

Über das Ergebnis der dortseitigen Anordnung ersuche ich um gefälligen Bericht innerhalb Jahresfrist.

III. Regierungsbezirk Merseburg.

1. Verfügung des Regierungspräsidenten zu Merseburg an die städtischen Polizeiverwaltungen vom 17. April 1897 (I c. 3853.) — Die zufolge meiner Verfügung vom 16. November v. Js. (I c. 9241) erstatteten Berichte haben ergeben, daß es in manchen Orten den Polizeiverwaltungen aus dem Grunde nicht möglich gewesen ist, eine wirksame Kontrolle der Nahrungsmittel eintreten zu lassen, weil es ihnen für die Untersuchung an geeigneten Chemikern fehlt. Ich habe infolgedessen mit dem Hygienischen Institut der Universität Halle, welches bereits die in der Stadt Halle notwendigen Nahrungsmitteluntersuchungen nach einem festen Kontrakt ausführt, Verhandlungen angeknüpft, welche zu dem Ergebnis geführt haben, daß sich der Direktor genannten Instituts, Professor Dr. Fraenkel, bereit erklärt hat, auch die aus anderen Städten des Regierungsbezirkes ihm übersandten Nahrungsmittelproben im Institut untersuchen zu lassen und den einsendenden Polizeiverwaltungen über das Ergebnis der Untersuchung Auskunft zu geben. Die Kosten der Untersuchung sollen vorläufig betragen:

a) für einfachere Untersuchungen, wie Milch, Butter, Mehl, Wasser (qualitativ), mikroskopische Gewürzprüfungen etc. 6 M. für jede eingelieferte Probe,

b) für langwierigere Untersuchungen wie Wein, Bier, Wasser (quantitativ) etc., namentlich wenn dieselben mit der Erstattung eines umfangreicheren Gutachtens verbunden sind, verschieden, je nach der notwendig werdenden Arbeitszeit, jedoch soll ein mäßiger Preisansatz gemacht werden.

Indem ich den Polizeiverwaltungen von diesem Angebot Kenntnis gebe, ersuche ich, von der hiernach gebotenen Gelegenheit, Nahrungsmittel in durchaus zuverlässiger Weise zu einem verhältnismäßig niedrigen Preissatze untersuchen zu lassen, in möglichst weitgehendem Umfange Gebrauch zu machen. Das Abkommen ist vorläufig nur auf das laufende Jahr getroffen und wird sich nur aufrecht erhalten lassen, wenn in genügendem Umfange davon Gebrauch gemacht wird; es ist dann aber vielleicht auch möglich, den Preisansatz für die einzelne Untersuchung noch zu ermäßigen. — Um meinerseits den Fortgang der Sache kontrollieren zu können, ersuche ich, mir in Zukunft bis zum 1. Februar jeden Jahres eine Nachweisung über sämtliche im Vorjahre vorgenommenen Nahrungsmitteluntersuchungen nach dem beiliegenden Formular — ohne Begleitbericht — einzureichen.

In einer Verfügung an die Landräte des Bezirkes werden diese ersucht, auch die ländlichen Polizeiverwaltungen dahin anzuweisen, daß sie in vorkommenden Fällen die Untersuchungen in Halle ausführen lassen.

2. Verfügung des Regierungspräsidenten zu Merseburg an die städtischen Polizeiverwaltungen vom 25. April 1903 (I c 3657). — In dieser Verfügung, welche auf die vorstehende Bezug nimmt, wird zunächst ausgeführt, daß die Untersuchungen in einigen Städten kaum den bescheidensten Anforderungen entsprechen und dann weiter wie folgt verfügt:

Die Polizeiverwaltungen ersuche ich deshalb, soweit es noch nicht geschehen ist, dahin Anordnung zu treffen, daß in den Städten bis zu 2500 Einwohnern jährlich mindestens je 2 verschiedene Proben Butter, Milch, Mehl und Margarine, in größeren Städten Proben davon in entsprechend höherer Anzahl zur Untersuchung gelangen. Daneben sind auch die übrigen Nahrungs-pp-mittel, Fleischwaren, Kolonialwaren, Gewürze u. s. w. in ausreichender Zahl von Zeit zu Zeit der Untersuchung zu unterwerfen. In den Kreis der Untersuchung ist alle Milch einzubeziehen, die zum Verkaufe bestimmt ist, also nicht nur diejenige von Händlern, sondern gegebenenfalls auch solche aus landwirtschaftlichen Betrieben.

Die Anzahl der untersuchten Proben ersuche ich, in der vorgeschriebenen Nachweisung bei jedem Gegenstande in besonderer Spalte zu vermerken.

In einer Verfügung an die Landräte des Bezirks werden diese ersucht, auch in den ländlichen Ortschaften auf eine ausreichende Nahrungsmitteluntersuchung hinzuwirken.

IV. Regierungsbezirk Lüneburg.

1. Verfügungen des Regierungspräsidenten zu Lüneburg an die Polizeibehörden vom 2. Juli, 15. November und 15. Dezember 1904. — In der Verfügung vom 2. Juli 1904 wird bestimmt, daß in Zukunft in ländlichen Bezirken jahrlich je 1 Probe und in städtischen Bezirken (Harburg, Lüneburg, Celle und Uelzen) je 2 Proben auf 1000 Einwohner entnommen werden sollen.

2. In der Verfügung vom 15. November 1904 wird die Zeit der Einsendung und die Anzahl der Proben bestimmt, die die Landräte der Kreise Bleckede, Dannenberg, Harburg, Lüchow, Lüneburg, Soltau, Oldenstadt, Winsen und Neuhaus sowie die Magistrate in Dannen-

berg, Lüchow, Uelzen und Winsen sowie die Polizeidirektion in Lüneburg in ihren Bezirken entnehmen und an das öffentliche Untersuchungsamt für Nahrungsmittel der Stadt Harburg zur Untersuchung einsenden sollen. Die vorgenannten Behörden werden ersucht, die Wünsche des technischen Leiters des Untersuchungsamtes soweit irgend möglich zu berücksichtigen, welche dieser etwa 14 Tage vor jedem Einsendungstermine über Art, Menge, Entnahme und Verpackung der Proben zugehen lassen wird.

3. In der Verfügung vom 15. Dezember 1904 wird die Zeit der Einsendung und die Anzahl der Proben bestimmt, die die Landräte der Kreise Burgdorf, Celle, Fallingbostel, Gifhorn und Isenhagen sowie die Magistrate in Burgdorf, Lehrte, Gifhorn und die Polizeidirektion in Celle in ihren Bezirken entnehmen und an das städtische Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Hannover zur Untersuchung einsenden sollen.

Ferner wird in dieser Verfügung empfohlen, die Auswahl der Proben so zu treffen, daß etwa entfallen auf Butter 20%, Margarine 10%, Schmalz 10%, Fruchtsäfte 10%, Honig 10%, Kolonialwaren (Gewürze, Kaffee, Kakao, Schokolade je 5%) 20%, Branntwein 5%, Gebrauchsgegenstände (Eß-, Trink- und Kochgeschirre), Spielwaren (Kindertuschkasten, gefärbtes Konfekt) und Petroleum 15%.

Etwaige Wünsche des Untersuchungsamtes bezüglich Menge und Entnahme der Proben werden möglichster Berücksichtigung empfohlen.

Zum 15. Februar jeden Jahres soll ein Bericht über die im Vorjahre ausgeführten Untersuchungen, deren Ergebnis sowie über die erfolgten Bestrafungen eingereicht werden, der vor der Absendung dem zuständigen Kreisarzte zur Kenntnisnahme vorgelegt werden und dessen etwaige Äußerung beigefügt werden soll.

V. Regierungsbezirk Gumbinnen.

Die Ortspolizeibehörden der Städte sowie einiger Amtsbezirke des Regierungsbezirks Gumbinnen sind darüber übereingekommen, zur Wahrnehmung der Nahrungsmittelkontrolle in Gemäßheit des § 17 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen ein Nahrungsmittel-Untersuchungsamt zu errichten und die Kosten desselben nach dem Verhältnis der in jedem Ortspolizeibezirk vorgenommenen Untersuchungen zu tragen. Das Amt soll in Insterburg seinen Sitz haben. Der landwirtschaftliche Zentralverein für Littauen und Masuren hat sich bereit erklärt, das vorstehend erwähnte Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für den Regierungsbezirk Gumbinnen einzurichten, das Laboratorium seiner agrikulturchemischen Versuchsstation für die Zwecke dieses Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes zur Verfügung zu stellen und dafür Sorge zu tragen, daß stets ein Chemiker in der Station beschäftigt ist, der die Prüfung als Nahrungsmittelchemiker bestanden hat. Dieser Beamte wird vom Zentralverein beauftragt werden, die Untersuchungen vorzunehmen.

Die unterzeichnete Ortspolizeibehörde bezw. Gemeinde zu . . . . . schließt daher mit dem Zentralverein folgenden

Vertrag.

§ 1. Der Zentralverein übernimmt die Verpflichtung, für den Bezirk der unterzeichneten Ortspolizeibehörde bezw. Gemeinde . . . . . . durch das einzurichtende Nahrungsmitteluntersuchungsamt:

1. Alle chemischen, physikalischen, bakteriologischen und mikroskopischen Untersuchungen von Nahrungsmitteln, Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen und sonstigen derartigen Stoffen den Anforderungen der Wissenschaft entsprechend ausführen zu lassen;
2. über das Ergebnis der Untersuchungen aufs Gewissenhafteste schriftliche Gutachten abgeben zu lassen;
3. die Geschäfte, in denen Nahrungsmittel oder Genußmittel feilgehalten werden, revidieren zu lassen;
4. den Markt- und Milchverkehr revidieren zu lassen;
5. Gutachten, Auskünfte u. s. w., welche die öffentliche Gesundheitspflege und ähnliche Fragen betreffen, und im Bereich der Tätigkeit des Untersuchungsamtes liegen, abgeben zu lassen.

§ 2. Für den Ortspolizeibezirk bezw. Gemeinde . . . . sollen mindestens . . . . Untersuchungen vorgenommen werden. Für jede dieser Untersuchungen einschließlich der persönlichen Kosten der dazu erforderlichen Probeentnahme und der Revision durch den Nahrungsmittelchemiker wird eine Entschädigung von 4 Mk. gewährt, insgesamt also mindestens . . . Mk. jährlich, welche halbjährig zum 1. Oktober und 1. April bis mindestens je . . . Mk. an den landwirtschaftlichen Zentralverein für Littauen und Masuren in Insterburg einzusenden sind.

Die Auslagen für die angekauften Proben hat die Ortspolizeibehörde bezw. Gemeinde . . . . zu tragen.

Führt eine Untersuchung, deren Kosten nach dem Entwurf von Gebührensätzen für Untersuchungen von Nahrungsmitteln und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen vom 5. Januar 1901 den Durchschnittssatz von 4 Mk. übersteigen, zur rechtskräftigen Verurteilung und werden die vorstehend genanntem Entwurfe entsprechende Kosten der Untersuchung beigetrieben, so erhält der Zentralverein denjenigen Betrag, um welchen die Kosten der Analyse den Betrag von 4 Mk. übersteigen.

§ 3. Dieser Vertrag gilt vom 1. April 1904 ab für die unbestimmte Dauer, jedoch steht jedem Teile eine Kündigung mit halbjähriger Kündigungsfrist vom 1. Oktober oder 1. April zu.

§ 4. Die Kosten dieses Vertrages trägt die unterzeichnete Ortspolizeibehörde bezw. Gemeinde.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Preußen. Rechtsprechung. Urteil des Kammergerichts betr. Salizylsäure-Zusatz zu Fruchtsäften. 2 S. 88—C4. (Nach einer Abschrift des Urteils.) — In der Strafsache gegen S. zu B. wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz hat auf die von der königlichen Staatsanwaltschaft gegen das Urteil[1]) der 6. Ferienstrafkammer des königlichen Landgerichts I. in B. vom 16. Juli 1904 eingelegte Revision, der 2. Strafsenat des königlichen Kammergerichts in B. in der Sitzung vom 15. November 1904, das Urteil des Landgerichts nebst den ihm zu grunde liegenden Feststellungen aufgehoben und die Sache zur anderweiten Verhandlung und Entscheidung auch über die Kosten der Revisionsinstanz an das Berufungsgericht zurückverwiesen.

Gründe: „Die Revision der königlichen Staatsanwaltschaft, welche die Nichtanwendung des § 10 No. 1 und 2 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 rügt, erscheint begründet: Nach Inhalt des angefochtenen Urteils hat das Berufungsgericht als erwiesen angesehen, daß der Angeklagte, der seit etwa 3 Jahren in B. eine Fruchsaftpresserei betreibt, während dieser Zeit fortlaufend den von ihm hergestellten Rohfruchtsäften, in der Hauptsache Zitronen- und Himbeersaft, zwecks Konservierung in Spiritus gelöste Salizylsäure und zwar dem Zitronensafte 50 g, dem Himbeersafte 30 g auf das Hektoliter zugesetzt und die Säfte dann ohne Angabe ihres Salizylsäuregehaltes in den Handel gebracht hat. Das Berufungsgericht, das davon ausgegangen ist, daß in dem Zusatze eines völlig indifferenten Konservierungsmittels zu einem Nahrungs- oder Genußmittel noch keine Verfälschung im Sinne des angezogenen Gesetzes zu finden sei, hat sich indes zur Entscheidung der Frage, ob objektiv eine Verfälschung der vom Angeklagten hergestellten Fruchtsäfte vorliegt, für nicht kompetent erklärt. Es ist dann aus dem weiteren Inhalte des Urteils zu entnehmen, daß für nicht festgestellt erachtet ist, daß in der Verwendung von Salizylsäure zur Konservierung von Fruchtsäften in so geringen Quantitäten, wie sie hier in Frage kommen, objektiv eine Verfälschung bezw. Verschlechterung der Säfte liege. Diese einer Begründung ermangelnde negative Feststellung läßt auf eine Verkennung des Begriffes der Verfälschung im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes schließen. Denn es ist in dieser Beziehung davon auszugehen, daß im allgemeinen jeder Zusatz zum Zitronen- oder Himbeersaft, der nicht zu den normalen Bestandteilen der Säfte, wie sie das kaufende Publikum erwartet und zu erwarten berechtigt ist, gehört, als eine Verschlechterung und somit eine Verfälschung der Säfte angesehen werden muß — (vergl. Urteil des Kammergerichts vom 16. Januar 1902 Johow, Jahrbuch für Entscheidungen des Kammergerichts Band 23, S. C. 115, 118). Es kommt dabei nicht wesentlich darauf an, ob der Zusatz in der Beimischung eines völlig indifferenten Konservierungsmittels — als welches übrigens die im Urteile erwähnten Gutachten die Salizylsäure nicht gelten lassen —, besteht, wenn das kaufende Publikum auch einen solchen Zusatz berechtigterweise nicht erwartet. Unter diesen Gesichtspunkten scheint das Berufungsgericht den Sachverhalt überhaupt nicht geprüft zu haben. Deshalb unterliegt in Gemäßheit der §§ 393, 394 der Strafprozeßordnung das angefochtene Urteil der Aufhebung und die Sache der Zurückweisung in die Vorinstanz, in welcher auch über die Kosten der Revisionsinstanz zu befinden sein wird.

Hierauf hatte das Landgericht den Angeklagten verurteilt. Die Revision des Angeklagten ist vom Kammergericht mit folgendem Urteil (2 S. 141—05; nach einer Abschrift des Urteils) zurückgewiesen worden: In der Strafsache gegen S. zu B., wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz, hat auf die von dem Angeklagten gegen das Urteil der 6. Strafkammer des königlichen Landgerichts I in B. vom 4. Februar 1905 eingelegte Revision der 2. Strafsenat des königlichen Kammergerichts in B. in der Sitzung vom 16. Mai 1905, für Recht erkannt:

Die Revision des Angeklagten gegen das Urteil der 6. Strafkammer des königlichen Landgerichts I. zu B. vom 4. Februar 1905 wird zurückgewiesen. Die Kosten der Revisionsinstanz hat der Angeklagte zu tragen.

---

[1]) Das Schöffengericht und das Landgericht hatten auf Freisprechung erkannt.

Gründe: „Der Revision des Angeklagten, die Verletzung des § 10 No. 1 und 2 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 durch nicht richtige Anwendung rügt, war der Erfolg zu versagen. Die Revision scheitert an den vom Berufungsgerichte getroffenen tatsächlichen Feststellungen, auf welche § 10 No. 1 des genannten Gesetzes ohne erkennbaren Rechtsirrtum angewendet ist. Insbesondere ist das Tatbestandsmerkmal der Verfälschung genügend festgestellt; das Berufungsgericht hat diese Verfälschung darin gefunden, daß der Angeklagte dem Himbeer- und Zitronensafte Salizylsäure, einen nicht normalen Bestandteil, hinzugesetzt hat. Wenn die Revision rügt, es sei vom Berufungsgerichte nicht geprüft, ob das Erwarten des kaufenden Publikums, es werde sich in den Fruchsäften keine Salizylsäure befinden, auch ein berechtigtes ist, so erscheint auch diese Rüge nicht begründet. Die vermißte Feststellung ergibt sich aus dem Zusammenhange der Urteilsgründe, wonach einmal festgestellt ist, daß die Salizylsäure kein normaler Bestandteil der beiden Säfte ist und dann weiter angenommen wird, daß der zugesetzte Stoff jedenfalls von der überwiegenden Masse des genießenden Publikums in den ihm sonst in ihren Bestandteilen bekannten Säften nicht erwartet wird. Hieraus ist zu entnehmen, daß das kaufende Publikum einen solchen Zusatz berechtigterweise nicht erwartet. Soweit in dieser Beziehung von der Revision ausreichende Begründung des Urteils vermißt, mithin das Fehlen von Entscheidungsgründen gerügt wird, ist die Rüge prozessualer Natur und daher nach § 380 Straf-Prozeß-Ordnung zur Begründung des Rechtsmittels nicht geeignet. Die Revision war daher, wie geschehen, als unbegründet zurückzuweisen. Die Kostenentscheidung folgt aus § 505 der St.P.O.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Am 31. Oktober d. Js. verschied zu München unser langjähriges Ehrenmitglied

Exzellenz Dr. Gustav Ritter von Kahr,

Präsident des kgl. Bayerischen Verwaltungsgerichtshofes und lebenslänglicher Reichsrat der Krone Bayerns.

Dem Verblichenen gebührt das große Verdienst, im Vereine mit Sr. Exzellenz dem Herrn Staatsminister des Innern Grafen v. Feilitzsch, v. Pettenkofer und Hilger die Organisation der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle in Bayern durch Einrichtung der kgl. Untersuchungsanstalten von Anfang an in die richtigen Bahnen gelenkt zu haben, welche vielfach nicht bloß für andere Bundesstaaten des deutschen Reiches, sondern auch für unsere Nachbarstaaten, es sei nur an die Schweiz und an Österreich erinnert, vorbildlich wurden. Sein Name wird daher mit der Institution der Untersuchungsanstalten für Nahrungs- und Genußmittel innig verknüpft bleiben.

Für diese Anstalten wirkte Dr. von Kahr in seiner Stellung als Referent im kgl. bayerischen Staatsministerium des Innern auf das Verständnisvollste und Wirkungsvollste. Auch der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, deren Entwickelung, Tagungen und Beschlüssen brachte der Verstorbene jederzeit das regste Interesse entgegen, indem er nicht nur ihren Versammlungen regelmäßig als Vertreter der kgl. Staatsregierung anwohnte, sondern auch an den Beratungen in hohem Grade fördernd mitwirkte.

In Anerkennung seiner großen Verdienste auf dem Gebiete des Gesundheitswesens, insonderheit der Regelung des Lebensmittelverkehrs, verlieh ihm die medizinische Fakultät der Universität Würzburg den Doktortitel honoris causa, eine Ehrung, die der Verstorbene besonders hoch hielt.

Im Jahre 1890 wurde Dr. von Kahr als Direktor an den kgl. bayerischen Verwaltungsgerichtshof berufen und schied damit aus dem ihm so lieb gewordenen Ressort im kgl. Staatsministerium des Innern. Als Zeichen des Dankes und der Anerkennung wählte ihn damals die „Freie Vereinigung" zu ihrem Ehrenmitgliede; sie wird Dr. von Kahr dankbare Erinnerung und ehrendes Angedenken dauernd bewahren.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

I. A.: Prof. Dr. L. Medicus.

Literatur.

Moeller, Dr. Josef, o. ö. Professor und Vorstand des pharmakologischen Instituts der Universität Graz: Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche. Zweite, gänzlich umgearbeitete und unter Mitwirkung A. L. Winton's vermehrte Auflage. Gr. 8°, XVI und 599 Seiten. Mit 599 Figuren. Berlin 1905, Verlag von

Julius Springer. Preis 18 M. — Das Erscheinen der zweiten Auflage des zuerst im Jahre 1885 erschienenen und lange vergriffen gewesenen Werkes wird von allen Fachgenossen mit Freude begrüßt werden. Die neue Auflage schließt sich in der Einteilung des Stoffes der ersten an, nur ist, wie in dem Vorwort hervorgehoben wird, der Plan insofern geändert worden, als die Verunreinigungen und Fälschungen nicht bei den einzelnen Nahrungsmitteln etc. abgehandelt, sondern in das System eingereiht sind, sodaß bei den einzelnen Artikeln nur auf sie hingewiesen zu werden brauchte. Die Zahl der Abbildungen hat sich gegen die erste Auflage nahezu verdoppelt. Der größte Teil derselben ist vom Verfasser selbst gezeichnet; weitere 120 Originalzeichnungen rühren von Dr. A. L. Winton, Chemiker der Connecticut Agric. Experiment Station zu New Haven und Instruktor der Yale-University, her, der dreimal nach Europa gekommen ist, um unter Leitung des Verfassers zu arbeiten; er hat die Abschnitte „Mehl“ und „Cerealien“ sowie die Einzelbeschreibungen vieler Früchte und Samen verfaßt. Zahlreiche dieser Abbildungen sind bereits früher von Winton in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden, so z. B. in den „Beiträgen zur Anatomie des Beerenobstes“ (1902, 5, 785–814), „Anatomie der Kulturvarietäten der Hirse“ (1903, 6, 337—345), Über amerikanische Weizenausreuter“ (1903, 6, 433—447), „Anatomie der Früchte des Taumellolchs und der Roggentrespe“ (1904, 7, 321—327), „Anatomie des Hanfsamens“ (1904, 7, 385—388). Unsere Leser können sich daher selbst leicht von der Vortrefflichkeit dieser Abbildungen überzeugen. Nur wer sich schon selbst einmal mit der Zeichnung naturgetreuer mikroskopischer Bilder aus dem Pflanzenreiche beschäftigt hat, kann sich eine Vorstellung darüber machen, welche große Arbeit in den zahlreichen Abbildungen des Moeller'schen Werkes enthalten ist. — Das Werk enthält außer der Einleitung (Präparation, Reagentien, Messen, Zeichnen) folgende Hauptabschnitte: Blätter und Kräuter, Blüten, Stärke, Mehl und Mahlprodukte, Früchte und Samen, Hölzer, Rinden, Unterirdische Pflanzenteile, Pilze, Algen, Flechten. Außer der allgemeinen Literatur ist bei jedem Gegenstande die spezielle Literatur sorgfältig verzeichnet, sodaß der Leser sich leicht über jeden Gegenstand noch eingehender unterrichten kann. Die Ausführung der Zeichnungen ist eine sehr vollendete, vielleicht stellenweise etwas zu sehr idealisierte. Bekanntlich finden sich in den Werken über Mikroskopie der pflanzlichen Nahrungsmittel etc. zwei Richtungen; die einen, namentlich einige englische u. französische Autoren, bringen vorwiegend die Bilder, sowie sie sich in der Praxis bei der Untersuchung von Pulvern zeigen, die anderen bringen vorwiegend verschiedene Schnitte zur Abbildung. Verf. wird — wie dies zweifellos am zweckmäßigsten ist — im allgemeinen beiden Richtungen gerecht, doch hätte unseres Erachtens durch Aufnahme von mehr solchen Abbildungen, wie sie sich bei der Mikroskopie von Pflanzen-Pulvern praktisch ergeben, der Gebrauch des Werkes manchem Anfänger noch erleichtert werden können. Die Cruciferensamen erscheinen bei der Schwierigkeit der Unterscheidung etwas zu kurz behandelt; unter den Weizenhaaren (S. 177) findet sich noch das monströse Haar, welches wohl die wenigsten Fachgenossen jemals zu Gesicht bekommen haben. Die Sklereidenschicht des Kakaos (S. 416) erscheint uns nicht genug natürlich. Die Aufführung dieser wenigen Bemerkungen, die bei der Durchsicht des vortrefflichen Werkes uns aufstießen, mögen nicht mißdeutet werden. Wir können das Studium des Moeller'schen Werkes den Fachgenossen nur auf das nachdrücklichste empfehlen, damit die mikroskopische Untersuchung endlich bei allen Nahrungsmittelchemikern die ausgedehnte und sorgfältige Berücksichtigung findet, die ihr bei der Kontrolle der meisten Nahrungsmittel aus dem Pflanzenreiche gebührt. Die Ausstattung des Werkes ist eine dem Inhalt entsprechend vorzügliche. *A. Bömer.*

Leffmann, Henry, A. M., M. D., Ph. D. and Beam, William, A. M., M. D., F. J. D.: Select Methods in Food Analysis. Zweite verbesserte und erweiterte Auflage. 8°, IV und 396 Seiten mit einer Tafel und 54 sonstigen Abbildungen. Philadelphia, P. Blakiston's Son & Co., 1012 Walnut Street. 1905. — Während vieles aus der 1. Auflage als veraltet weggelassen werden mußte, wurde neu aufgenommen: Die genaue Beschreibung einer Anzahl von Vorrichtungen und Apparaten für Polarisation, Destillation und Extraktion; neue Methoden zum Nachweis künstlicher Färbung in Obst- und Eierpräparaten; verbesserte Verfahren für die Bestimmung von Formaldehyd, Abrastol und Saccharin; Schnellmethoden für die Untersuchung von Vanilleextrakten und Citronensäften, für die Fettbestimmung in kondensierter Milch und in Cerealien; Bestimmung der Borsäure in Fruchtsäften; analytisches Vergleichsmaterial von Fruchtsäften, Marmeladen und Gelees; Nachweis von Kokosfett in Margarine; außerdem verschiedene Abänderungen bei den einzelnen Verfahren. Im Vorwort findet sich das stolze Wort: „Die Amerikaner sind im Begriff, die Führung auf dem Gebiete der Nahrungsmittelanalyse zu übernehmen.“ Das hierin liegende Selbstbewußtsein gibt sich im ganzen Buche kund, indem mit Vorliebe so viel als möglich die von Amerikanern angegebenen Methoden in den Vordergrund gestellt werden, selbst wenn sie vielfach nichts weiter sind, als geringfügige Abänderungen längst bekannter, meist deutscher Methoden. Indessen finden sich von letzteren, das muß zugestanden werden, doch sehr viele zitiert, wenn auch einige der wichtigsten unbegreiflicherweise gänzlich übergangen sind. So fehlen einige geradezu klassische deutsche Methoden, wie z. B. die Michfettbestimmung nach Soxhlet und der Phyto-

sterinnachweis nach Bömer vollständig, während das Reichert-Meißl'sche Verfahren zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nur erwähnt, seine Ausführung aber nicht beschrieben ist. Ebenso ist für die Bestimmung der Arachinsäure im Arachisöl das bei uns unbekannte Verfahren von Archbutt angegeben, das bewährte gebräuchliche von Tortelli und Ruggieri aber nur flüchtig gestreift. Beim Kapitel Fruchtsäfte, welches überhaupt sehr unzulänglich behandelt ist, sind alle die wichtigen neueren Arbeiten von Spaeth, Farnsteiner, Sendtner u. a. vollkommen unberücksichtigt gelassen. Auch die Teigwaren sind zu kurz abgefertigt; bei Erwähnung der bekannten Juckenack'schen Arbeiten wird das deutsche Pfund zu 468 g interpretiert, eine Mahnung an unsere deutschen Autoren sich in ihren wissenschaftlichen Arbeiten mehr an die Bezeichnungen des metrischen Systems zu halten, in welchem es „Pfund" nicht gibt. Interessant ist, daß die Verff. die Priorität des Gerber'schen Verfahrens zur Milchfettbestimmung durch Centrifugieren für sich reklamieren: Gerber habe dieses von ihnen im Prinzip bereits i. J. 1889 vorgeschlagene Verfahren nur modifiziert; sie verwandten zur Ausführung Amylalkohol, Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure. — Über Gebühr breit sind die Kapitel „Kondensierte Milch, Tee, Kaffee, Kakao, Schockolade und die Gewürze" behandelt. Beim Wein sind u. a. auch die deutschen gesetzlichen Normen zugrunde gelegt. Andererseits finden sich aber auch viele gute amerikanische Methoden angeführt, die den deutschen Fachgenossen viel interessantes Neues bieten. Bei jedem Kapitel sind die neuen offiziellen Normen der Vereinigten Staaten (United-States Standards) für die einzelnen Nahrungsmittel angegeben. Alle Methoden sind knapp und klar beschrieben; die Ausstattung des Buches ist eine sehr gute, die Abbildungen (54) sind vorzüglich. Bei den unbestreitbaren Fortschritten, welche die Nahrungsmittelchemie in den Vereinigten Staaten in den letzten Jahren gemacht hat, und der hervorragenden wissenschaftlichen Stellung der Verfasser kann das Buch trotz der erwähnten Mängel allen Fachgenossen aufs wärmste empfohlen werden.

C. A. Neufeld.

Villavecchia, Dr. V., Fabris, Dr. G. und Rossi, Dr. G.: Metodi e norme per l'analisi chimica dei principali prodotti di uso industriale ed alimentare. Manuale di chimica analitica technologica. 2. Bände; als 5. Band der von V. Villavecchia herausgegebenen Annali des Laboratorio chimico centrale delle Gabelle. Gr. 8°, 602 u. 663 Seiten. Rom Stab. Tipografico G. Scotti & C. 1904. — Die an dem chemischen Central-Steuerlaboratorium tätigen Verfasser haben in dem vorliegenden umfangreichen Werke die Methoden und Normen niedergelegt, welche den Untersuchungen des genannten Laboratoriums zugrunde gelegt werden. Sie behandeln, ähnlich wie unser Böckmann-Lunge, das Gesamtgebiet der chemisch-technischen Analyse. Der erste Band umfaßt die Abschnitte: Wasser, Chemische Produkte, Düngemittel, Zement, Brennstoffe, Teer und Teerprodukte, Mineralöle, Fette, Produkte der Fettindustrie, Milch und Molkereiprodukte. Der zweite Band umfaßt die Abschnitte: Ätherische Öle, Terpentin, Stärke und stärkehaltige Produkte, Zucker und Zuckerwaren, Spirituosen und Liköre, Bier, Wein, Farben und Farbstoffe, Gerbmaterialien, Tinten, Firnisse, Gespinstfasern und Gewebe. Es werden bei den einzelnen Kapiteln die Eigenschaften der einzelnen Stoffe kurz beschrieben und darauf die Untersuchungsmethoden übersichtlich aufgeführt; daran schließt sich die Beurteilung und den Schluß bildet eine Aufzählung der einschlägigen Literatur, die bis auf die neueste Zeit verzeichnet ist. Das Werk wird allen denen, die sich mit dem weiteren Ausbau der chemisch-technischen Analyse beschäftigen, manches Interessante bieten.

A. Bömer.

A. J. J. Vandevelde-Gand, Dr. avec la collaboration du Dr. **M. Henseval-Bruxelles,** Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires pendant l'anné 1904. Extrait du Bulletin du Service de Surveillance de la Fabrication et du commerce des denrées alimentaires. (Année 1905.) Gr. 8°, 104 Seiten. Bruxelles 1905, Typographie et Lithographie A. Lesigne, rue de la Charité 27. — Die Fortsetzung des Auszuges aus dem Berichte des Überwachungsdienstes über Herstellung und Handel mit Lebensmitteln ist mit anerkennenswerter Pünktlichkeit erschienen. Sie birgt wiederum eine Fülle von Titelangaben und kurzen Auszügen von Arbeiten aus dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie und ihrer Hilfswissenschaften. Wir verfehlen nicht, alle Fachgenossen, die sich über die Neuerscheinungen der internationalen Literatur unterrichten wollen, auf dies verdienstvolle Unternehmen der Verfasser aufmerksam zu machen. *C. Mai.*

Beckurts, Dr. H., Geh. Medizinalrat u. o. Professor a. d. Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig unter Mitwirkung von Dr. G. Frerichs, a. o. Professor an der Universität Bonn und Dr. H. Frerichs, Assistent am Pharm. Institut in Braunschweig: Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. Sonderabdruck aus dem Jahresberichte der Pharmazie, 13. Jahrg. 1903. 8° 256 Seiten. Göttingen 1905, Vandenhoek & Ruprecht. Preis 7 M. — Der 13. Jahrgang des bekannten Beckurts'schen Jahresberichtes ist erschienen; sein Inhalt zeigt die gleich sorgfältige Bearbeitung des Stoffes wie die früheren Jahrgänge. Der vorliegende Band darf deshalb der-

selben freundlichen Aufnahme und des Beifalles aller Fachgenossen sicher sein, wie seine Vorgänger. Zu wünschen wäre, daß die Bezeichnung „Kohlehydrat" in Text und Register künftig durch die richtige „Kohlenhydrat" ersetzt würde. *C. Mai.*

Dietrich, Dr. Th., Geheimer Regierungsrat, Professor in Hannover: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agrikultur-Chemie. Herausgegeben unter Mitwirkung von G. Bleuel, G. Dunzinger, E. Haselhoff, A. Hebebrand, F. Honcamp, A Köhler, H. Kraut, F. Mach, J. Mayrhofer, A. Stift und Will. Dritte Folge, 7. Band 1904; der ganzen Reihe 47. Jahrgang. Gr. 8°, XLIV und 739 Seiten. Berlin. Paul Parey 1905. Preis 28 M. .— Heute schon liegt dieser von bewährten Kräften bearbeitete, umfassende und daher wertvolle Bericht über das Jahr 1904 vor, dessen Inhalt, wie bereits früher erwähnt wurde, auch für den Nahrungsmittelchemiker sehr beachtenswert ist. *B.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Jahresbericht des Kantonschemikers von St. Gallen über das Jahr 1904. Separatabdruck aus dem Jahresbericht über die Verwaltung des Medizinalwesens und über die öffentliche Gesundheitspflege des Kantons St. Gallen. — Die Zahl der Auftragsnummern betrug 1625, die der untersuchten Einzelobjekte 4785, wovon 3264 von kantonalen Behörden und Anstalten, 218 von auswärtigen Behörden und Anstalten und 1303 von Privaten eingesandt und von denen 18,73% zu beanstanden waren. Es wurden u. a. untersucht: 2156 Milch (119 beanstandet), 447 Wasser (235), 10 Bier (2), 31 Obstmost (14), 841 Wein (151), 14 Limonade (4), 19 Branntwein (13), 8 Essig, 31 Mehl (13), 7 Brot (2), 1 Teigware (1), 338 Wurst (105), 19 Fleisch (9), 162 Butter (25), 10 Kunstbutter (5), 112 Speisefett (21), 11 Gewürze (4), 17 Dörrobst (2), 24 Honig (10), 3 Käse (1), 2 Kaffee (1), 4 Zucker (2), 182 Gebrauchsgegenstände (70), 215 technische Artikel (61) u. s. w. — Milch: Beanstandet wurden 47 Proben wegen Wasserzusatzes, 20 wegen Entrahmung und 52 wegen Käsereiuntauglichkeit oder sonstiger Abnormität. — Butter: 9 Proben waren verfälscht oder falsch bezeichnet, 6 ranzig oder sauer, 4 zu wenig ausgeknetet, 5 durch Belichtung verdorben und 1 künstlich gefärbt. — Wurst: Eine Salami war hochgradig ranzig; das Fett enthielt 31,6% freie Säure. — Kaffee: Eine Glasur war mit rotgefärbtem Paraffinöl ausgeführt. — Wein: 35 Proben waren künstlich gestreckt, 19 falsch bezeichnet, 39 stichig, 22 mit Mißgeschmack behaftet, 2 ungenügend vergoren. — Brauselimonaden waren oft von ungenügender Qualität. *C. Mai.*

Tätigkeitsbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen in Wreschen vom 1. April 1904 bis 31. März 1905. Von Dr. H. Tiemann. — Die Zahl der untersuchten Proben betrug 29435, und zwar 26158 Milch auf Fettgehalt, 1591 Rahm, 1581 Milch einzelner Kühe, 80 Milch auf Verfälschung, 10 Butter, 1 Wein, 8 Wasser, 2 Milch auf Tuberkelbazillen, 1 Käse. — Außerdem wurden etwa 4000 bakteriologische Untersuchungen ausgeführt. — Der Bericht enthält ferner Mitteilungen über die Lehr- und sonstige Tätigkeit der Anstalt. *C. Mai.*

Jahresbericht der bernischen Molkereischule in Rütti-Zollikofen pro Rechnungsjahr 1904 und Schuljahr 1904/1905. Erstattet an die titl. Aufsichtsbehörden der Anstalt von **Albin Peter.** — Der Bericht enthält zahlreiche Mitteilungen über die wissenschaftliche, Lehr- und Betriebstätigkeit des Instituts, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Michwirtschaftlicher Weltverband. Der Anteil der Ärzte und Volkswirte an der Frage der Versorgung mit Milch und Meiereierzeugnissen und an den dafür Grund legenden milchwirtschaftlichen Fragen ist bis auf das Interesse einzelner Forscher nicht erheblich, trotzdem die Bekämpfung der ungeheueren Säuglingssterblichkeit, die Volksgesundheitspflege und nicht zuletzt die Volksernährung von dem milchwirtschaftlichen Fortschritt zum Teil unmittelbar abhängig sind, in jedem Fall großen Vorschub davon zu erwarten haben. In letzterer Beziehung sei nur daran erinnert, daß aus der gleichen Menge Nährstoffeinheiten im Futter in der Form von Milch, Butter und Käse etwa dreimal soviel Nährstoffeinheiten gewonnen werden, als in der Form von Fleisch, daß also bei vorwiegender Milchnahrung dreimal soviel Menschen gegenüber vorwiegender Fleischnahrung bei sonst gleicher Urproduktion ernährt werden können.

Eine größere Anteilnahme an den milchwirtschaftlichen Fortschrittsbestrebungen aus den Kreisen der Ärzte und Volkswirte wäre deshalb dringend zu wünschen.

Diese Fortschrittsbestrebungen dürfen nicht an der Landesgrenze Halt machen. Manche der gemeinsamen Aufgaben; Fachmännische Bildungsfragen, Austausch von praktischen Erfahrungen und Forschungsergebnissen, Regelung der Handelsverhältnisse, Bekämpfung von Betrügereien im Handelsverkehr und dergl. machen den Zusammenschluß, den lebendigen Wechselverkehr der Fachleute aller Länder wünschenswert.

Derartige Erwägungen haben zur Gründung eines milchwirtschaftlichen Weltverbandes mit dem Sitz in Brüssel geführt, welcher sich zunächst die Förderung folgender Aufgaben zum Ziel gesteckt hat: Die Herbeiführung einer einheitlichen Gesetzgebung in bezug auf den Gehalt, die Nachahmung und Verfälschung von Meiereierzeugnissen, sowie in bezug auf die Gesundheitspflege des Milchviehes und in bezug auf den Milchviehhandel; die Vereinbarung übereinstimmender Untersuchungsweisen der Molkereierzeugnisse und Molkereihilfsstoffe; die Vereinbarung übereinstimmender Prüfungsweisen milchwirtschaftlicher Geräte und Maschinen; die Anstellung nach einheitlichem Plan auszuführender Versuche und dergl.

Als Mittel zu dem Zweck sind in Aussicht genommen: Zusammenkünfte der Fachleute aller Länder bei länderweisem Wechsel der Zusammenkunftsorte und in Verbindung damit milchwirtschaftliche Weltausstellungen; die Ausschreibung wissenschaftlicher, technischer oder gewerblicher Preisaufgaben; die Errichtung von Auskunftsstellen über die milchwirtschaftlichen Handelsbewegungen an den Hauptbandelsplätzen; die Herausgabe eines gemeinschaftlichen milchwissenschaftlichen Fachblattes; die Einflußnahme auf die Staatsregierungen zur Vereinbarung von Schutzbestimmungen des Handels und der Gesundheit im Milchverkehr.

Diese Bestrebungen haben eingesetzt mit der Veranstaltung eines Kongresses der Milchfachleute, der vom 16. bis 19. Oktober d J. in Paris stattgefunden hat (die gründende Versammlung fand 1904 in Brüssel statt) und mit der Abhaltung einer Milchausstellung mit internationalem Charakter, welche für Berlin 1907 in Verbindung mit einem milchwirtschaftlichen Kongreß beschlossen ist.

Aus der Erwägung, daß die Kräfte der einzelnen, staatlichen Milchwirtschaftsverbände für die bezeichneten Aufgaben nicht ausreichend sind, hat sich mit dem Sitz in Brüssel der „Milchwirtschaftliche Weltverband" und als Geschäftsabteilung des deutschen milchwirtschaftlichen Vereins eine deutsche Gruppe dieses Weltverbandes gebildet. Je zahlreicher sich die am milchwirtschaftlichen Fortschritt interessierten Hygieniker und Volkswirte der deutschen Gruppe des Weltverbandes anschließen (Jahresbeitrag 5 Mk.), um so weiter kann er seine Ziele stecken, um so nachdrucksvoller sie betreiben.

Anmeldungen sind an die deutsche Gruppe des milchwirtschaftlichen Weltverbandes, Geschäftsführer Ökonomierat C. Boysen in Hamburg, Kampstr. 46 zu richten.

Oberhausen. Das in Oberhausen (Rheinland) errichtete, unter Leitung von Dr. A. Behre stehende städtische Nahrungsmittel-Untersuchungsamt ist von den Herrn Ressortministern als eine öffentliche Anstalt im Sinne des § 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 widerruflich anerkannt worden.

Aachen. Das städtische Nahrungsmittel-Untersuchungsamt zu Aachen wurde den staatlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln gleichgestellt, an denen die nach § 16 Abs. 4 der Vorschriften, die Prüfung von Nahrungsmittelchemikern betreffend, nachzuweisende praktische Ausbildung erworben werden kann.

Marburg. An Stelle des Wirkl. Geh. Oberregierungsrates Dr. Steinmetz wurde der Universitätskurator, Geh. Justizrat Dr. Schollmeyer zum Vorsitzenden der Kommission für die Vor- und Hauptprüfung der Nahrungsmittelchemiker ernannt.

Schluß der Redaktion am 11. November 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 11. 1. Dezember 1905. 10. Band.

Zur Bestimmung der Schwefligen Säure in einigen Nahrungsmitteln sowie des Schwefels im Leuchtgase.

Von

Th. Schumacher und E. Feder.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Aachen.

Die quantitative Bestimmung der Schwefligen Säure in Nahrungsmitteln erfolgt entweder maßanalytisch durch Titration mit Jod oder gewichtsanalytisch nach dem Verfahren von Haas[1]). Erstere Methode liefert meist ungenaue Ergebnisse deshalb, weil in der Titrationsflüssigkeit noch andere jodverbrauchende Substanzen vorhanden sind. Genaue Ergebnisse liefert dagegen die Haas'sche Methode, nach welcher die Schweflige Säure nach dem Ansäuern der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Phosphorsäure in vorgelegte Jodlösung destilliert, hierdurch zu Schwefelsäure oxydiert und diese dann als Baryumsulfat gewogen wird. Doch erfordert die Haas'sche Bestimmungsweise einen bedeutend größeren Zeit- und Arbeitsaufwand als die Titration; da die oft geringen Mengen Baryumsulfat sich nur sehr langsam absetzen, können sie zumeist erst am zweiten Tage gewogen werden.

Aus diesem Grunde haben wir gesucht, einen kürzeren Weg zur Bestimmung der Schwefligen Säure mittels Destillation als den beschriebenen aufzufinden.

In Fehling'sche Lösung geleitet, ergab Schwefeldioxyd stets einen sich gut absetzenden Niederschlag von Kupferoxydul; die Wägung im Allihn'schen Rohr lieferte jedoch ungenaue Werte; offenbar, weil ein Teil des Schwefeldioxyds vor der Oxydation in Alkalisulfit übergeführt wird, welches der Oxydation durch Fehling'sche Lösung widersteht.

Vor einiger Zeit nun berichteten wir in dieser Zeitschrift[2]) über Versuche, die Schweflige Säure durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Sulfitlösung in eine vorgelegte Lösung von Kaliumjodat und Titration des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen. Wenn nun auch die Methode bei Anwendung einer reinen Sulfitlösung genügend genaue Ergebnisse erreichen ließ, so ergab sich doch, daß dieselbe bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln unbrauchbar ist. Schmidt[3]) versuchte den Gehalt von Dörrobst an Schwefliger Säure durch Destillation in vorgelegte titrierte Jodlösung und Titration des Jodüberschusses zu ermitteln; doch fand er, daß übergehende flüchtige Bestandteile des Dörrobstes Jod addierten, daher zuviel Schweflige Säure gefunden wurde. Aus demselben Grunde läßt sich das von uns erwähnte

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, 15, 154.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 10, 415.

[3]) Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, 21, 226.

Verfahren weder bei Dörrobst noch beim Hackfleisch in Anwendung bringen. Stets wurden erhebliche Mengen von Jod, also auch von Schwefliger Säure zu wenig ermittelt.

Nun haben zuerst Feit und Kubiersky[1]) die Schweflige Säure bestimmt, indem sie eine Sulfitlösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge von Bromatlösung unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden erhitzten und dann die überschüssige Bromsäure dadurch ermittelten, daß sie mit Jodkali und Schwefelsäure versetzten und das ausgeschiedene Jod titrierten. Hierbei wird die ganze in Freiheit gesetzte Menge Schweflige Säure durch die Bromsäure sofort oxydiert.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man aus der angesäuerten Lösung das Schwefeldioxyd durch Destillation in eine mit einer Lösung von Kaliumjodat beschickte Vorlage treibt. Dadurch wird in letzterer zunächst Jod ausgeschieden; man könnte nun vermuten, daß ein Teil der weiterhin nur nach und nach übergehenden Mengen von Schwefliger Säure nicht von der Jodsäure, sondern von dem vorhandenen Jod oxydiert würde. Durch zahlreiche Versuche haben wir uns überzeugt, daß dies, solange die Jodsäure in merklichem Überschuß vorhanden ist, nicht der Fall ist, daß vielmehr für die Oxydation des Schwefeldioxyds nur die Jodsäure in Anspruch genommen wird. Auf dieser Tatsache beruhen die im folgenden niedergelegten Beobachtungen.

Bis jetzt haben wir das Verfahren mit Erfolg benutzt zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase, sowie der Schwefligen Säure im Dörrobst und im Hackfleisch. Die gesamte Schweflige Säure im Wein auf dieselbe Weise zu ermitteln, gelang nicht; stets erhielten wir höhere Ergebnisse als bei der gewichtsanalytischen Untersuchung, was wohl dem Gehalte des Destillates an anderen reduzierenden Substanzen zuzuschreiben sein dürfte.

Wir glauben, daß die Methode bei der Leuchtgasuntersuchung sowie zur Bestimmung der Schwefligen Säure in manchen Nahrungsmitteln mit Erfolg verwendet werden kann, zumal sie ungleich schneller zum Ziele führt als das bisher allgemein übliche gewichtsanalytische Verfahren.

Nähre Angaben über die Art der Ausführung werden bei der nachfolgenden Besprechung der verschiedenen Anwendungsweisen gebracht.

I. Bestimmung der Schwefligen Säure in Nahrungsmitteln.

a) Gedörrte Aprikosen.

Der Bequemlichkeit halber arbeiteten wir mit einer Lösung von Kaliumjodat, die wir auf folgende Weise einstellten: Zu der Lösung wurde ein Überschuß von Jodkalium und Schwefelsäure gegeben und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert; nach dem Titrieren gab ein erneuter Zusatz von wenig Jodkalium und Schwefelsäure Gewißheit, daß alles Kaliumjodat reduziert war. Dabei wurde die Konzentration der vorgelegten Lösung so gewählt, daß ihr Thiosulfatwert einer $^1/_2$ N.-Lösung entsprach[2]). Wie aus der Reaktionsgleichung

$$JO_3K + 5\,KJ + 3\,SO_4H_2 = 3\,SO_4K_2 + 3\,H_2O + 6\,J$$

folgt, enthält eine solche Lösung $^1/_{12}$ des Molekulargewichts JO_3K im Liter.

[1]) Chem.-Ztg. 1891, **15**, 351.

[2]) Bei den im folgenden aufgeführten Berechnungen sind alle Lösungen auf $^1/_{10}$ N.-Lösungen umgerechnet.

Bei der Destillation bedienten wir uns des beifolgend (Fig. 15) abgebildeten Apparates. Ein Destillationskolben von 400 ccm Inhalt wurde mittels eines cylindrischen Scheidetrichters mit der Kohlensäurebombe verbunden. Vom Kühler führt ein nach unten etwa glockenartig sich erweiterndes Rohr in den mit der Kaliumjodat-Lösung beschickten Kolben. In den Fällen, wo es sich um Bestimmung kleiner Mengen von Schwefeldioxyd handelt, wie 30—120 mg, in Fällen also, die den in der Praxis vorkommenden entsprechen, genügt bei vorsichtigem Arbeiten eine Vorlage vollständig. Die berechneten Mengen wurden fast quantitativ wiedergefunden.

Sind größere Mengen, etwa 150—500 mg Schweflige Säure zu destillieren, so gehen manchmal geringe Bruchteile in eine zweite Vorlage über. Nun werden sich trotz noch so guter Kühlung in der ersten Vorlage geringe Mengen Jod verflüchtigen

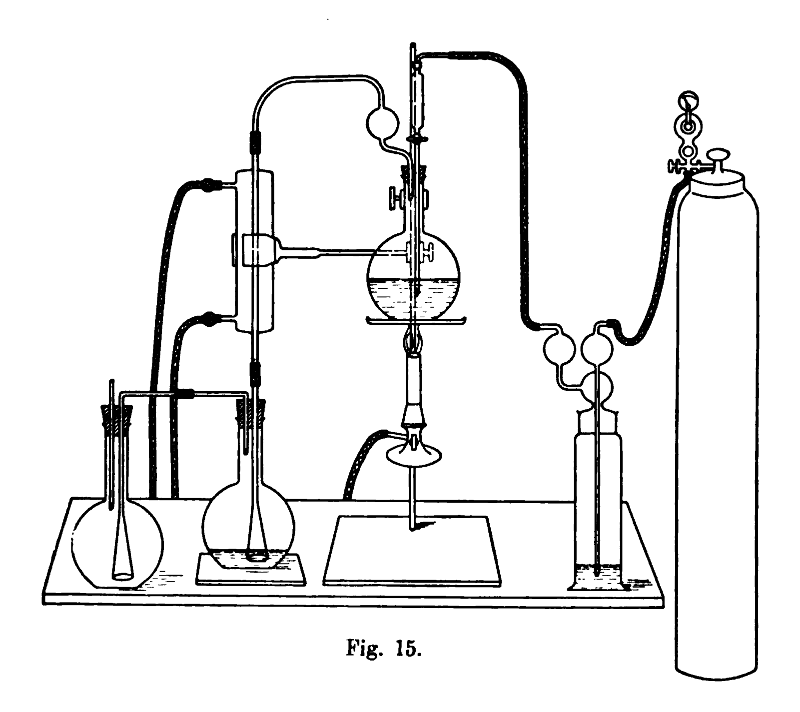


Fig. 15.

und als Dampf in den Raum über der Flüssigkeit entweichen. Um die Wirkung dieser verflüchtigten geringen Jodmengen auf die etwa in der ersten Vorlage nicht oxydierten Bruchteile von Schwefeldioxyd kennen zu lernen, wurde folgender Versuch angestellt:

Die zu bestimmende Schweflige Säure wurde zunächst zur möglichsten Befreiung von gleichzeitig mit übergehendem Wasser durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet. Von hier aus gelangte sie in einen trockenen Kolben, auf dessen Boden sich Jod befand; der Kolben wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, sodaß der Kolbeninhalt violett erschien. Das durch diese Jod-Atmosphäre geleitete Gas passierte dann zwei hintereinander befindliche Vorlagen mit Kaliumjodat-Lösung. Im vorliegenden Fall waren zwei Vorlagen erforderlich, weil die Destillation durch einen lebhaften Kohlensäurestrom beschleunigt werden mußte, um die Schwefelsäure in der Wasch-

flasche durch längeres Destillieren nicht zu sehr zu verdünnen. Trotz der bei dieser Versuchsweise doch leicht auftretenden Arbeitsfehler wurden von 20 mg noch 17,9 mg und von 10 mg noch 8,92 mg Schwefeldioxyd als durch das Kaliumjodat oxydiert gefunden. Von den geringen Mengen Schwefeldioxyd, die also der Oxydation in der ersten Vorlage bei Destillation größerer Mengen von Schwefeldioxyd entgehen würden, würden also selbst bei Vorhandensein von reichlichem Joddampf mindestens noch etwa $^{9}/_{10}$ in der zweiten Vorlage sich finden lassen. Der dadurch entstehende Fehler ist aber, auf das Ganze berechnet, wie auch die unten angegebenen Analysenergebnisse zeigen, ganz unwesentlich. Jedoch kann man ja, um die zweite Vorlage zu sparen, in der Praxis die Mengen der zu untersuchenden Substanz so bemessen, daß das vorhandene Schwefeldioxyd nicht mehr als etwa 100 mg beträgt.

In den Destillationskolben wurden dann etwa 150 ccm Wasser gegeben, das auf dem Drahtnetz ausgekocht wurde. Sodann wurde der Kolben durch den Scheidetrichter hindurch mit Kohlensäure gefüllt und nun erst mit der abgewogenen Menge Dörrobst beschickt. Durch den Scheidetrichter wurden etwa 10 ccm Phosphorsäure eingefüllt, worauf derselbe wieder als Zuleitungsrohr für die Kohlensäure benutzt wurde. Dabei wurde der Kohlensäurestrom so geregelt, daß etwa eine Gasblase in der Sekunde die mit Schwefelsäure versehene Waschflasche passierte. Gleichzeitig wurde zunächst mit schwacher Flamme erhitzt, letztere vom Beginn des Siedens der Flüssigkeit ab noch etwa eine Viertelstunde in derselben Stärke erhalten und schließlich noch einige Zeit stärkeres Sieden bewirkt. Dabei übergehende Jod addierende Substanzen haben Gelegenheit, während des Destillierens sich mit dem ausgeschiedenen Jod zu sättigen, werden aber zum Teil auch wohl noch bei dem nun folgenden Vertreiben des Jods mitverjagt. Zu dem Zwecke wurde die Vorlage samt Einleitungsrohr abgenommen, letzteres abgespült und die Flüssigkeit auf dem Asbestdrahtnetze erhitzt; das Jod wird auf diese Weise sehr schnell vertrieben. Die farblose Flüssigkeit wurde dann noch etwa 5—10 Minuten weiter im schwachen Sieden unterhalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit einem Überschuß von Jodkali und Schwefelsäure versehen und das ausgeschiedene Jod mit $^{1}/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung sofort titriert. Die angewandte Methode der Berechnung soll weiter unten angegeben werden.

Bei Befolgung dieser Arbeitsweise ist eine einigermaßen beträchtliche Oxydation des einmal in den Destillationskolben gelangten Schwefeldioxyds ausgeschlossen und damit auch eine merkliche Fehlerquelle des Destillationsverfahrens, wie sie Kerp[1]) und H. Schmidt[2]) als vorhanden bezeichnen, beseitigt. Als Beleg führt Kerp folgenden Versuch an:

Er brachte wässerige Schweflige Säure mit überschüssiger Kalilauge zusammen und erhitzte die Lösung im Wasserstoffstrom $^{1}/_{2}$ Stunde zum Sieden; nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome säuerte er mit Schwefelsäure an und titrierte mit $^{1}/_{50}$ N.-Jodlösung. Auf diese Weise fand er von 0,0306 g Schwefeldioxyd 0,0063 g und von 0,0262 g 0,0044 g zu wenig. Diese ganz erheblichen Fehler von etwa 20% sind aber nicht sowohl auf Rechnung des Destillationsverfahrens, als auf die des von Kerp eingeschlagenen Weges zu setzen. Einmal oxydiert sich eine frisch bereitete Sulfitlösung viel leichter als eine bereits längere Zeit aufbewahrte; bei konzentrierteren Lösungen namentlich stellt sich nach einiger Zeit eine gewisse Konstanz ein. Vor

[1]) Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, **21**, 169.

[2]) Daselbst 1904, **21**, 234.

allem aber mußte, um Mängel des Destillationsverfahrens darzulegen, die Sulfitlösung nicht nachher titriert werden, wobei sie leicht wieder mit Luft in Berührung kommen konnte, sondern in voller Analogie mit dem Haas'schen Verfahren destilliert und in Jodlösung aufgefangen werden.

Wir stellten folgenden Versuch an: Der Destillationskolben wurde mit etwa 80 ccm Wasser beschickt, dieses mit Kalilauge alkalisch gemacht und die Flüssigkeit auf dem Drahtnetze ausgekocht. Dann wurde der Kolben auf die beschriebene Weise mit Kohlensäure gefüllt, nunmehr eine Natriumsulfitlösung von bekanntem Gehalt zugegeben und im Kohlensäurestrom 1/2 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine Kaliumjodat-Lösung und die Sulfitlösung nach dem Ansäuren mit nicht ausgekochter, also nicht einmal luftfreier Phosphorsäure, wie bereits beschrieben, destilliert. Durch Rücktitration des vorhandenen Jodats wurde dann gefunden an Schwefeldioxyd:

Angewendet . . .	62,0	167,4	335,0 mg
Gefunden	61,5	165,8	331,9 „

Es werden also bei langem Sieden und nachfolgendem Destillieren auch nicht annähernd solche Differenzen gefunden, wie die oben erwähnten.

Es handelte sich nun darum, die ganze Methode auf ihre Genauigkeit kritisch zu prüfen. Dazu waren am nächstliegenden vergleichende Versuche mit dem gewichtsanalytischen Verfahren nach Haas. Doch ist es nicht leicht, exakte Durchschnittsproben von Dörrobst herzustellen; einmal, weil der Gehalt an Schwefliger Säure nicht ganz gleichmäßig verteilt ist und dann, weil das Mischen des möglichst fein zerschnittenen Materials wegen dessen Klebrigkeit Schwierigkeiten macht. So erklärt es sich, daß z. B. in Proben gedörrter Aprikosen, in denen auf je 100 g gewichtsanalytisch 30 mg bezw. 130 mg Schwefeldioxyd nachgewiesen wurden, durch Titration 24 mg bezw. 140 mg ermittelt wurden. Bei anderen Proben stimmten die Ergebnisse besser überein; so wurden bei einer Doppelbestimmung 161,3 bezw. 161.8 mg, bei einer anderen 124,3 bezw. 127,6 mg gefunden.

Um die durch die geschilderten Umstände verursachten Differenzen zu umgehen, gab es nur einen Weg, nämlich: Die von Schwefliger Säure freien Früchte mit einer bekannten Menge dieser Säure zu versetzen und dann das Material zu untersuchen. Wir bedienten uns dabei sowohl frischer als auch im Dampftopf eingemachter Pfirsiche und Aprikosen. Von denselben wurden wechselnd 25 g bis 50 g in das im Destillationskolben befindliche ausgekochte Wasser gebracht; nunmehr wurde einige Minuten ein lebhafter Kohlensäurestrom durch den Kolben geleitet und dann eine bekannte Menge Natriumsulfitlösung zugegeben, die zur Feststellung ihres Gehaltes an Schwefeldioxyd gegen 1/10 N.-Jodlösung nach bekannter Methode[1]) eingestellt worden war. Weiterhin wurde dann mit Phosphorsäure angesäuert und, wie schon geschildert, verfahren.

Es sei in der folgenden Tabelle eine Reihe der erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt, wobei alle Lösungen auf 1/10 N.-Lösungen umgerechnet sind.

[1]) Bekanntlich soll eine an Schwefeldioxyd reiche Lösung nicht mit der Jodlösung, sondern die mit Salzsäure angesäuerte Jodlösung mit der Sulfitlösung titriert werden, da sonst ein Teil des Schwefeldioxyds zu Schwefel reduziert wird.

No.	Vorgelegte ccm Kaliumjodat-Lösung von $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Wert	Zurücktitrierte $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-lösung ccm	Verbrauchte ccm Jodatlösung	Schwefeldioxyd	
				berechnet mg	gefunden mg
1	20	8,00	12,00	32,0	32,0
2	25	13,05	11,95	32,0	31,9
3	25	13,00	12,00	32,0	32,0
4	25	7,10	17,90	48,0	47,8
5	50	26,05	23,95	64,0	63,9
6	125	66,55	58,45	156,8	155,9
7	100	40,30	59,70	160,0	159,2
8	125	64,85	60,15	160,0	160,4
9	100	28,35	71,65	192,0	191,1
10	200	73,80	126,20	336,8	336,5
11	250	88,25	161,75	432,3	431,3

Berechnung: Nach der Formel

$$2JO_3K + 5SO_2 + 4H_2O = SO_4K_2 + 4SO_4H_2 + 2J$$

entsprechen $2JO_3K : 5SO_2$. Nun enthält eine Lösung von Kaliumjodat, deren Thiosulfat-Wert einer Normallösung entspricht, nach der Formel $JO_3K + 5KJ + 3SO_4H_2 = 3SO_4K_2 + 3H_2O + 6J$ offenbar $^1/_6$ Molekül JO_3K im Liter gelöst, während eine Normalsulfitlösung $^1/_2$ Molekül SO_2 im Liter enthält. Es entsprechen also $2JO_3K = 5SO_2$, folglich 12 ccm Jodatlösung (von $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Wert) = 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Sulfitlösung oder 6 ccm Jodatlösung = 5 ccm Sulfitlösung. — Von der Anzahl der ccm reduzierter Jodatlösung muß man also $^1/_6$ subtrahieren und die erhaltene Zahl mit dem Äquivalentgewicht von S bezw. SO_2, 16 bezw. 32, bei Anwendung von $^1/_{10}$ N.-Lösungen mithin mit 1,6 bezw. 3,2 multiplizieren, um die Menge des vorhandenen Schwefels oder Schwefeldioxyds in mg zu erhalten:

Beispiel:

Vorgelegt:	20 ccm Jodatlösung ($^1/_{10}$ N.-Thiosulfat Wert)
Zurücktitriert:	8 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung
Also reduziert:	12 ccm Jodatlösung
Davon $^1/_6$ subtrahiert:	2 ccm
Mit 3,2 multipliziert:	10 × 3,2

Gefunden: 32 mg, berechnet 32 mg Schwefeldioxyd.

Der Übersichtlichkeit halber sei unser Vorschlag zur Ausführung der Analyse schließlich nochmals kurz zusammengefaßt:

Der Destillationskolben wird mit etwa 100—150 ccm Wasser beschickt, dieses ausgekocht und der Kolben durch den Scheidetrichter hindurch mit Kohlensäure gefüllt. Dann werden 25 g Dörrobst eingefüllt; durch den Scheidetrichter wird dann mit Phosphorsäure angesäuert und nun die Destillation in der beschriebenen Weise eingeleitet. Eine Jodatlösung wird nach Zusatz eines Überschusses von Kaliumjodid und Schwefelsäure mit Thiosulfatlösung titriert und ihr Wirkungswert in $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung ausgedrückt. Von dieser Lösung wird eine gemessene Menge vorgelegt; nach vollendeter Destillation wird dann das ausgeschiedene Jod durch Kochen auf dem Drahtnetz vertrieben, noch etwa 5—10 Minuten weiter erhitzt und nach dem Erkalten der Überschuß an Jodat, wie bekannt, mit Thiosulfat bestimmt.

b) Hackfleisch.

Hierbei wurde genau derselbe Weg wie bei Untersuchung des Dörrobstes eingeschlagen. Da auch vom Hackfleisch eine gute Durchschnittsprobe nicht leicht herzustellen ist, wurde frisches Fleisch von uns selbst zerkleinert und auf die mehrfach beschriebene Weise 25—50 g davon in den Destillationskolben gebracht. Dann wurde nach dem Füllen des Kolbens mit Kohlensäure eine bekannte Menge Natriumsulfitlösung zugegeben und nun wie im vorigen Abschnitt beschrieben, destilliert. Auch in diesem Falle waren, wie die folgenden Zahlen zeigen mögen, die Ergebnisse durchaus befriedigende:

No.	Vorgelegte ccm Kaliumjodat-Lösung von 1/10 N.-Thiosulfat-Wert	Zurücktitrierte 1/10 N.-Thiosulfat-lösung ccm	Verbrauchte ccm Jodatlösung	Schwefeldioxyd berechnet mg	Schwefeldioxyd gefunden mg
1	25	13,00	12,00	32,0	32,0
2	35	11,15	23,85	64,0	63,6
3	100	52,15	47,85	128,0	127,6
4	100	44,25	55,75	148,8	148,7
5	100	41,70	58,30	156,0	155,5
6	100	34,26	65,74	176,0	175,3
7	100	28,20	71,80	192,0	191,5
8	100	28,15	71,85	192,0	191,6
9	150	43,85	106,15	282,9	283,0
10	250	123,80	126,20	336,8	336,7

II. Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

Das Leuchtgas kann Schwefel bekanntlich in Form von Schwefelwasserstoff oder aber auch von organischen Schwefelverbindungen, wie Rhodanverbindungen, Thiophen, Merkaptan und namentlich Schwefelkohlenstoff, enthalten. Schwefelwasserstoff soll eigentlich durch die Reinigungsmasse vollständig entfernt sein, also im Leuchtgase fehlen. Seine Abwesenheit wird durch die qualitative Probe mit Bleiacetatpapier festgestellt.

Aber auch die Anwesenheit der anderen Schwefelverbindungen hat oft unangenehme Erscheinungen im Gefolge. Die Verbindungen werden beim Verbrennen zu Schwefliger Säure oxydiert, die dann zum Teil in Schwefelsäure übergeht. Abgesehen von der nachteiligen Wirkung der in die Luft gelangenden Schwefligen Säure in hygienischer Beziehung, zeigt diese auch noch manche andere üble Eigenschaft, indem sie z. B. Dekorationsgegenstände, Tapeten u. s. w. bleicht. Ferner übt die Schweflige Säure und namentlich die sich niederschlagende Schwefelsäure in räumlich beschränkten, oft mit einer großen Anzahl von Bunsen-Brennern arbeitenden Laboratorien einen unheilvollen Einfluß auf die in den Räumen befindlichen metallenen Instrumente aus. Neuerdings hat ferner A. Beythien[1]) gezeigt, daß die Anwesenheit der Schwefligen Säure in der Laboratoriumsluft auch nicht unbeträchtliche Analysenfehler zu verursachen vermag. Er fand, als er eine Jodlösung, in der er zur Bestimmung

[1]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 497.

nach dem Haas'schen Verfahren Schwefeldioxyd aufgefangen hatte, zur Vertreibung des überschüssigen Jods erhitzte, daß aus den Verbrennungsgasen des Leuchtgases Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelangte, sodaß er nach der Fällung des Baryumsulfats bis zu 10 mg Schweflige Säure zuviel fand. Im hiesigen Laboratorium vor Kenntnis der Beythien'schen Arbeit ausgeführte Versuche ergaben die Möglichkeit ähnlich großer Fehler.

Alle diese Tatsachen zeigen, wie wichtig die Feststellung des Gesamtschwefels im Leuchtgase ist[1]). Die Ausführung der quantitativen Bestimmung geschieht entweder nach dem älteren englischen Verfahren oder wohl meist nach der von Drehschmidt[2]) ausgearbeiteten Methode. Die englische Methode[3]) beruht darauf, daß die Verbrennungsgase des Leuchtgases einen mit befeuchteten Glasperlen gefüllten Glascylinder im Luftstrom passieren müssen; dabei soll sich alles Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydieren. Diese wird gesammelt und als Baryumsulfat gewogen. Doch findet man nach dieser Methode stets zu niedrige Werte.

Die Ausführung des Verfahrens von Drehschmidt geschieht folgendermaßen: Das zu untersuchende Gas passiert zuerst einen Gasmesser zur Feststellung der analysierten Gasmenge. Von hier aus gelangt es zu einem Bunsen-Brenner, der in einem cylindrischen Blechgehäuse sich befindet. In letzteres kann von unten her die zum Verbrennen nötige Luft eintreten. Durch den Deckel des Gehäuses geht die Spitze des Brenners hindurch; weiter hat der erstere eine um den Brenner kreisförmig gehende Rinne, die mit Quecksilber gefüllt ist. In dieses kann ein Glascylinder eingesetzt werden, sodaß das Leuchtgas in einem geschlossenen Raum verbrennt. Mittels der Wasserstrahlpumpe werden nun die Verbrennungsprodukte aus dem Cylinder durch ein oben seitlich angeblasenes nach unten gehendes Glasrohr abgesaugt und zwar wird die Verbindung der Wasserstrahlpumpe mit dem Glascylinder durch drei hintereinander angebrachte Waschflaschen vermittelt; die Verbrennungsgase müssen also die in den letzteren befindliche Absorptionsflüssigkeit passieren. Als solche kann entweder mit Brom versetzte Kaliumkarbonatlösung oder auch Jod-Jodkalium-Lösung dienen. Die zu Schwefeldioxyd verbrannten Schwefelverbindungen des Leuchtgases werden nun in der Absorptionsflüssigkeit zu Schwefelsäure oxydiert; letztere wird nach dem Vertreiben des Halogens als Baryumsulfat gewogen.

Auch bei diesem Verfahren muß namentlich in Betrieben, wo die Untersuchung wie in manchen Gasfabriken täglich erfolgt, als nachteilig die lange Zeit empfunden werden, die ihre Ausführung beansprucht. Abgesehen davon, daß man das Halogen erst noch vertreiben, dann die Schwefelsäure fällen muß, kann das Abfiltrieren und Wägen des Niederschlages meist erst am zweiten Tag erfolgen. Es lag deshalb nahe, die in den vorhergehenden Abschnitten von uns empfohlene Titrationsmethode auch hier anzuwenden.

Dabei drängte sich von vornherein das folgende Bedenken auf: Der Schwefel der Schwefelverbindungen verbrennt zu Schwefeldioxyd; von diesem Schwefeldioxyd

---

[1]) Der kontraktlich zulässige Höchstgehalt des Aachener Leuchtgases beträgt 60 g in 100 cbm.

[2]) Chem.-Ztg. 1888, **12**, 614; nach Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 4. Aufl. **2**, 616.

[3]) The Method of Testing for Ammonia and Sulphur in the Gas. Edited by William Lugg, Westminster SW.

konnte aber unterwegs durch mitgesaugte überschüssige Luft ein Teil zu Schwefelsäure oxydiert werden. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung würde diese letztere mitgefunden werden; bei Anwendung des von uns vorhin beschriebenen Verfahrens, das auf der Reduktion von Jodsäure und der Bestimmung derselben vor und nach dem Durchleiten des Schwefeldioxyds beruht, würde dieser entsprechende Teil des Schwefels der Ermittelung entgehen. Doch gibt es einen einfachen Weg, der gestatten würde, auch diesen Schwefel neben dem Schwefeldioxyd durch ein und dieselbe Titration zu bestimmen. Bekanntlich reagiert ein Gemisch von Kaliumjodat- und -jodid-Lösung mit geringsten Spuren von Säure sofort unter Abscheidung von Jod; eine Tatsache, die uns vor einiger Zeit[1]) veranlaßte, eine solche Lösung zur Einstellung von Natriumthiosulfatlösung gegen Normalsäuren vorzuschlagen[2]). Diese Verhältnisse gestatten denn auch den Gehalt einer Lösung an freier Schwefelsäure bei Abwesenheit anderer Säuren jodometrisch leicht und sehr exakt zu bestimmen.

Angenommen, es werde bei der Leuchtgasanalyse ein Teil des Schwefeldioxyds unterwegs weiter oxydiert, bevor er in die Kaliumjodat-Lösung gelangt. Die Schwefelsäure würde als sehr schwer flüchtige Säure in der Vorlage verbleiben. Der nichtoxydierte größere Teil der Schwefligen Säure wird in den Waschflaschen nach folgender Gleichung oxydiert:

$$2\,JO_3K + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = SO_4K_2 + 4\,SO_4H_2 + 2\,J.$$

Von je 5 Molekülen SO_2 würden also 4 Moleküle als Schwefelsäure den Gehalt der Vorlage an freier Säure vermehren. Man kann nun zunächst leicht die Menge der vorhandenen freien Säure ermitteln, indem man mit einem Überschuß von Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Sodann fügt man einen Überschuß an Schwefelsäure hinzu und bestimmt durch weiter fortgesetzte Titration die Menge der noch vorhandenen Jodsäure. Wie aus der eben genannten Formel ersichtlich ist, ist $^1/_5$ der durch die Jodsäure oxydierten Schwefligen Säure nicht als freie Schwefelsäure in der Titrationsflüssigkeit vorhanden, sondern als neutrales Kaliumsulfat. Dieser fünfte Teil des Schwefeldioxyds wird mithin bei der jodometrischen Bestimmung der freien Säure nicht gefunden, sondern nur die übrigen $^4/_5$. Die Menge des Schwefeldioxyds ist aber durch Rücktitration des Jodsäureüberschusses bereits festgestellt worden. Man braucht also von dem Schwefel, der in dem so ermittelten Schwefeldioxyd vorhanden ist, nur ein Fünftel abzuziehen, den Rest seinerseits von der Schwefelmenge der jodometrisch bestimmten Schwefelsäure zu subtrahieren, um die Menge des Schwefels zu finden, welcher der beim Übersaugen der Verbrennungsgase durch spontane Oxydation entstandenen Schwefelsäure entspricht. Diese Rechnung haben wir durch folgende Versuche gestützt:

In die mit einer gemessenen Menge von Kaliumjodat-Lösung beschickte Vorlage des schon beschriebenen Destillationsapparates wurde eine bekannte Menge $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure gebracht und dann, wie früher geschildert, eine titrierte Sulfitlösung nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure destilliert. Sodann wurde die gesamte freie Säure und anschließend der Überschuß von vorhandener Jodsäure, wie vorhin erwähnt, bestimmt.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 415.

[2]) Dabei haben wir neuerdings beobachtet, daß manche Stärkelösungen, namentlich länger aufbewahrte, vermöge ihrer sauren Reaktion auch Jod aus obigem Gemisch ausschieden. Sehr gut bewährten sich bei unseren Versuchen Stärkelösungen, die wir durch Auflösen von Oblaten in Wasser frisch bereiteten.

Beispiel:

Vorgelegt:	250 ccm Jodatlösung von 1/10 Thiosulfat-Wert
und:	50 ccm 1/10 N.-Schwefelsäure.
Destilliert:	50 ccm 1/10 Sulfitlösung,
Das der vorhandenen Gesamtsäure äquivalente Jod verbrauchte:	89,9 ccm 1/10 N.-Thiosulfatlösung.
ferner der Überschuß der Jodsäure:	190,1 ccm 1/10 N.-Thiosulfatlösung.

$$250 - 190,1 - \frac{250 - 190,1}{6} = 49,92 \qquad 49,92 - \frac{49,92}{5} = 39,94 \qquad 89,9 - 39,94 = 49,96$$

Man muß nun, um die der vorgelegten Schwefelsäure entsprechende Schwefelmenge zu finden, 49,96 mit 1,6 und um die der Schwefligen Säure entsprechende Menge zu ermitteln, 49,92 mit 1,6 multiplizieren und erhält so die beiden in der folgenden Zusammenstellung unter 1 wiedergegebenen Werte; ihnen mögen einige andere Ergebnisse von Schwefelbestimmungen in Leuchtgas folgen.

	4-wertiger Schwefel (mg)				6-wertiger Schwefel (mg)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Berechnet	80,0	64,0	12,0	16,0	80,0	64,0	64,0	8,0
Gefunden	79,87	63,80	11,84	15,79	79,93	63,80	63,50	7,96

Bei der Ausführung der Schwefelbestimmung im Leuchtgase wurde zumeist eine Menge von 2 Kubikfuß untersucht; infolge des hohen Schwefelgehaltes unseres Gases genügte diese Menge. Es wurden 50 ccm Jodatlösung von 1/10 N.-Thiosulfat-Wert zum weit überwiegenden Teil in die erste Waschflasche gegeben, der Rest auf die beiden anderen verteilt. Durch den mit der Wasserstrahlpumpe angesaugten Gasstrom wird das ausgeschiedene Jod fast völlig mitgeführt. Spuren des Halogens werden vor dem Titrieren durch Erhitzen verjagt, nachdem der Inhalt der drei Vorlagen vereinigt worden ist.

Nach einer Reihe ausgeführter Anlaysen wurden nun für 2 Kubikfuß Leuchtgas gefunden an mg Schwefel:

Schwefel							
a) der gesamten freien Säure	22,32	23,68	26,16	21,36	20,72	25,2	24,32
b) der dem Schwefeldioxyd entsprechenden Menge von freier Säure	22,32	23,52	26,08	21,44	20,80	25,4	24,43

Schwefel							
a) der gesamten freien Säure	24,00	24,48	23,68	27,52	25,44	25,36	22,96
b) der dem Schwefeldioxyd entsprechenden Menge von freier Säure	23,84	24,32	23,68	27,45	25,44	25,44	23.04

Aus diesen Werten darf wohl mit Recht der Schluß gezogen werden, daß eine Oxydation des durch Verbrennung entstandenen Schwefeldioxyds bis zu dem Augenblicke, in welchem es in die Oxydationsflüssigkeit gelangt, nicht erfolgt. Dann aber braucht zur Bestimmung des Schwefelgehaltes lediglich die Ermittelung des Jodwertes der vorgelegten Flüssigkeit vor und nach der Verbrennung der zu untersuchenden Gasmenge zu erfolgen.

Die Verschiedenheit der Kohlen bedingt nun notwendig eine verschiedene Zusammensetzung des Leuchtgases. Wir begnügten uns deshalb jedesmal mit der Untersuchung von 2 Kubikfuß Gas und schlossen an eine Analyse nach dem gewichtsanalytischen Verfahren stets sofort eine solche nach dem titrimetrischen an. Im Fol-

genden geben wir nun eine Reihe von Werten wieder, die den Schwefelgehalt (mg) in 2 Kubikfuß Gas darstellen, wie sie nach beiden, unmittelbar nacheinander angewendeten Methoden erhalten wurden:

2 Kubikfuß Gas enthielten mg Schwefel:

Gewichtsanalyse	23,7	32,5; 32,6	25,6	27,6	31,3	32,2	31,5	30,7; 31,4	27,4	32,0
Titrationsverfahren	24,0	32,5	26,7	26,8	31,8	31,7	31,0	30,2	27,0	31,8

Inwieweit die nicht unerheblichen Schwankungen dieser Werte mit der wechselnden Zusammensetzung der Kohlen und inwieweit mit den schwankenden Druck- und den Wasserlöslichkeitsverhältnissen der Gasbestandteile im Gasometer zusammenhängen, entzieht sich vorläufig noch unserer genauen Kenntnis.

Demnächst wird uns durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Direktor J. Drory vom Aachener Gaswerk ein größerer Gasometer zur Verfügung gestellt; wir hoffen dann auch diesbezüglich noch zu besser übereinstimmenden Werten zu gelangen.

Die „Aldehydzahl" der Milch.

Von

Dr. **R. Steinegger**, 1. Assistent.

Mitteilung aus der Schweizerischen Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt zu Liebefeld bei Bern (Vorstand: Dr. Orla Jensen).

Versetzt man Milch mit Formaldehyd, so werden bekanntlich einige Eigenschaften derselben verändert. Bliß und Novy haben zuerst mitgeteilt, daß Lab auf mit Formalin versetzte Milch nicht mehr gerinnend einwirke. Ferner stellte Löwenstein[1]) fest, daß „der Grad der Veränderung in erster Linie von der Dauer der gegenseitigen Einwirkung und erst in zweiter Linie von der Formalinmenge abhängt und daß diese Veränderungen schon bei den geringen Formalinmengen eintreten, die für die Desinfektionspraxis in Betracht fallen". Bei meinerseits ausgeführten Versuchen kam ich zu ähnlichen Ergebnissen, konnte aber noch einige weitere Tatsachen feststellen.

Als Lablösung diente mir zunächst die Auflösung einer Hansen'schen Labtablette in $^1/_2$ l wässerigem Glycerin. 1 ccm dieser Lösung brachte 100 ccm einer normalen Milch innerhalb 10—15 Minuten zur Gerinnung. Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß eine Milch zunächst in eine Anzahl Flaschen verteilt und mit wechselnden Mengen von Formalin versetzt wurde. In diesen Milchen wurde alsdann nach bestimmten Zeitabschnitten die Labfähigkeit gemessen, d. h. es wurde die Zeitdauer vom Zusatz des Labes bis zur eintretenden Gerinnung ermittelt. Dadurch wird es möglich, eingetretene Veränderungen in der Milch, welche sich in der Labfähigkeit äußern, besser zu beachten, als wenn man nur das Eintreten einer Gerinnung innerhalb gewisser Grenzen in Betracht zieht, so wie dies z. B. Löwenstein getan hat.

Die Gerinnungszeiten der Milchproben sind in der folgenden Tabelle enthalten:

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 1904, 48, 239.

Tabelle I.

Gerinnungszeiten (in Minuten und Sekunden).

Probe No.	Einwirkungsdauer des Formaldehyds	Formalin-Zusatz								
		0	1/16 ‰	1/4 ‰	1/2 ‰	1 ‰	2½ ‰	3 ‰	5 ‰	10 ‰
I	0 Stunden	11'30"	12'00"	12'40"	13'05"	14'00"	18'00"	29'30"	—	—
	24 „	spontan geronnen	6'35"	11'00"	14'00"	16'30"	0	0	—	—
	48 „	—	spontan geronnen	11'30"	13'00"	19'00"	—	—	—	—
II	0 Stunden	12'30"	13'00"	13'05"	13'50"	14'50"	20'00"	32'50"	—	—
	24 „	3'35"	12'00"	12'10"	12'40"	15'00"	0	0	—	—
	48 „	spontan geronnen	7'00"	11'30"	13'10"	18'10"	—	—	—	—
III	0 Stunden	14'00"	14'50"	15'00"	16'00"	17'00"	25'00"	42'00"	360'	0
	24 „	12'20"	13'30"	14'00"	14'50"	16'30"	0	0	0	—
	48 „	spontan geronnen	13'00"	13'40"	15'00"	21'00"	—	—	—	—
	72 „	—	beim Erwärmen geronnen	12'20"	18'30"	32'00"	—	—	—	—
IV	0 Stunden	15'50"	16'00"	16'25"	17'00"	18'00"	27'00"	54'10"	480'	0
	24 „	15'00"	16'00"	16'00"	16'00"	21'00"	0	0	0	—
	48 „	5'40"	15'02"	15'16"	16'10"	23'38"	—	—	—	—
	72 „	spontan geronnen	14'50"	15'30"	18'10"	24'00"	—	—	—	—
	96 „	—	12'00"	12'50"	18'00"	28'00"	—	—	—	—
	120 „	—	—	11'30"	18'00"	42'00"	—	—	—	—

Bei allen 4 Proben tritt schon bei einem Formalingehalt von 1/16 ‰ eine bemerkbare Verzögerung der Gerinnung ein und diese nimmt mit der Größe des Formalinzusatzes stets zu, bis zwischen 5 und 10 ‰ Formalingehalt die Einwirkung des Labes ganz aufgehoben wird. Bei längerer Einwirkung des Formalins nimmt die Labfähigkeit nur bei größeren Formalinzusätzen ab, bei kleineren nimmt sie zu. Es erklärt sich dies dadurch, daß bei geringem Formalingehalt schon nach kurzer Zeit (vergl. Tabelle II) die Bildung von Milchsäure eintritt, deren Vorhandensein die Gerinnung fördert. Wenn nun auch einerseits das Formalin die Labwirkung hemmt, so wird andererseits dieselbe durch Anwesenheit von Milchsäure gefördert. Es muß also bei geringen Formalinzusätzen nach einiger Zeit Gleichgewicht und dann Förderung der Labwirkung eintreten.

Die gemachten Angaben haben nur Geltung für die Labstärke, welche ich verwendet habe; denn auch bei einer mit Formalin versetzten Milch wird die Zeit bis zum Eintritt der Gerinnung bei steigender Labmenge kürzer, bei sinkender Labmenge länger. Ein absoluter Verlust der Gerinnungsfähigkeit mittels Labs tritt erst dann ein, wenn eine Milch vollständig mit Formalin gesättigt ist, d. h. bei einem Gehalt von 40—50 ‰ Formalingehalt. Um dies festzustellen, wurde eine möglichst große Labwirkung dadurch zu erreichen gesucht, daß das Labpulver direkt in der zu untersuchenden Milch aufgelöst wurde.

10 ccm mit Formalin versetzte Milch + 1 Hansen'sche Labtablette ergaben folgende Gerinnungszeiten:

Formalin-Gehalt:	10	20	30	35	40	50 ‰
Gerinnungszeit:	Einige Minuten	Einige Minuten	1/4 Stde.	1/2 Stde.	Keine Gerinnung	Keine Gerinnung

Dies trifft zu für Bestimmungen, die unmittelbar nach dem Formalinzusatz ausgeführt wurden. Es kann aber eine mit viel Formalin versetzte Milch, die anfangs noch labfähig war, nach einigen Tagen, wie auch Löwenstein angibt, selbst durch die stärkste Labwirkung nicht mehr zum Gerinnen gebracht werden.

Eine weitere Veränderung tritt beim Zusatz von Formalin zur Milch im Aciditätsgrad derselben ein und zwar haben unter anderen Hanne[1]) und Hesse[2]) gefunden, daß derselbe zunimmt. Von verschiedenen Autoren ist die Säurezunahme auf eine Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure zurückgeführt worden; man nahm an, daß irgend ein oxydierendes Medium, welches man als Aldehydase bezeichnete, diesen chemischen Vorgang bewirke. Diese Schlußfolgerung ist natürlich sehr naheliegend, ja sie schien so selbstverständlich zu sein, daß man es verschiedenerseits als gar nicht notwendig erachtete, den Beweis einer Ameisensäurebildung zu erbringen. Diesen Behauptungen steht eine direkte Untersuchung von Raudnitz gegenüber, durch welche eine Entstehung von Ameisensäure nicht nachgewiesen werden konnte. Auch meinerseits vorgenommene Versuche ergaben bestimmt, daß eine Ameisensäurebildung nicht stattfindet. Die Art der Säurezunahme blieb also noch zu erforschen.

Ich untersuchte nun zunächst, in welcher Weise der Aciditätsgrad der Milch bei verschieden großen Gaben und bei verschieden langer Einwirkungsdauer des Formalins verändert wird. Eine Milch wurde in eine Anzahl Flaschen verteilt, mit verschiedenen Mengen Formaldehyd versetzt und in jeder derselben nach bestimmten Zeitintervallen die Acidität mittels des Verfahrens von Soxhlet-Henkel ermittelt. Die Bestimmungen ergaben folgendes:

Tabelle II.

Erste Probe (Kesselmilch; halb Abendmilch + halb Morgenmilch).

°/₀ Formalin-zusatz	Nach der Probe-entnahme	Nach 1 Tag	Nach 2 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 6 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 8 Tagen	Nach 9 Tagen	Nach 10 Tagen	Nach 11 Tagen
0	6,8	11,0	27,2	—	geronnen	—	—	—	—	—	—	—
1/16	6,9	9,0	13,6	—	30,00 geronnen	—	—	—	—	—	—	—
1/4	7,2	7,4	7,5	—	8,0	9,0	27,4 geronnen	—	—	—	—	—
1/2	7,4	7,5	7,4	—	7,7	7,8	8,4	10,3	—	—	--	—
1	7,7	8,0	7,8	—	8,0	7,9	8,2	8,4	—	—	—	—
2 1/2	8,2	8,4	8,5	—	8,6	8,9	8,8	8,8	—	—	—	—
	Gleich nach dem Zusatz	Zweite Probe (Milch einer einzelnen Kuh).										
0	5,9	6,8	23,5 geronnen	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/16	6,0	6,6	6,8	14,0	geronnen	—	—	—	—	—	—	—
1/4	6,1	6,6	6,7	7,2	7,6	—	10,2	—	30,4 geronnen	—	—	—
1/2	6,5	6,8	7,2	7,1	7,4	—	7,8	—	9,0	12,8	33,0 geronnen	—
1	6,7	7,2	7,3	7,4	7,6	—	8,0	—	8,0	10,6	16,0	20,0
2 1/2	7.8	8,0	8,0	8,3	8,3	—	8,6	—	8,8	8,8	9,0	9,1
5	9,5	—	—	—	10,4	—	10,8	—	—	—	—	—
10	10,4	10,6	—	—	11,0	-	—	—	—	—	—	—

[1]) Milch-Ztg. 1904, 33, 42. [2]) Molkerei-Ztg. Hildesheim 1904.

Die Tabelle II zeigt, daß selbst der kleine Zusatz von 1/16 ‰ Formalin den Aciditätsgrad der Milch zu erhöhen vermag (wobei der geringe Säuregrad des Formalins außer Betracht fällt). Bei größeren Beimengungen nimmt der Säuregrad ziemlich entsprechend zu. Von dieser anfänglichen Steigerung an geht mit der Dauer der Aufbewahrung bei allen Zusätzen (bis 10 ‰) eine stetige kleine Erhöhung der Acidität parallel, bis schließlich ein Zeitpunkt eintritt, wo die Milchsäurebildung energisch einsetzt und die Milch dann rasch zur spontanen Gerinnung bringt. Dieser Zeitpunkt wird um so weiter hinausgeschoben, je größer der Formalinzusatz ist. Bei Zusätzen, die größer sind als 1,5 ‰, kann die Milch monatelang flüssig bleiben (vergl. Tab. III).

Kleine Unregelmäßigkeiten in den Zahlenreihen dürfen nicht auffallen. Die genaue Ausführung der Titration wird durch den nicht leicht zu erkennenden Farbenumschlag von milchweiß zu rosarot erschwert, so daß kleine Ungenauigkeiten nicht zu vermeiden sind. Zudem nimmt mit der Dauer der Aufbewahrung mit Formalin versetzter Milch diese Schwierigkeit zu.

Die Tabelle II läßt die Frage offen, ob ein stets größer werdender Formalinzusatz auch einen stets steigenden Aciditätsgrad zur Folge habe. Um dies festzustellen, wurden zwei weitere Versuche ausgeführt, deren Resultate in den folgenden Tabellen enthalten sind.

Tabelle III

Säuregrade von mit Formalin versetzter Milch.

Erste Probe (Milch einer einzelnen Kuh).

Formalinzusatz ‰	Am 16. I. 05 Gleich nach dem Zusatz	Am 17. I. 05	Am 18. I. 05	Am 19. I. 05	Am 21 I. 05	Am 24. I. 05	Am 27 I. 05	Am 3. II. 05	Am 10. II. 05	Am 17. II. 05	Am 4. III 05
0	6,1	8,0	22,1	geronnen	—	—	—	—	—	—	—
1,5	7,6	7,9	8,2	8,4	8,8	9,1	9,0	—	—	—	9,6
2,5	8,3	8,6	8,6	9,0	9,2	9,4	9,4	—	9,4	9,6	—
5	9,2	10,0	10,5	10,6	10,6	—	10,6	10,8	—	—	—
10	10,8	11,1	11,3	11,3	11,3	11,6	11,6	—	11,4	11,6	11,6
15	11,6	11,8	11,6	11,6	11,7	12,0	11,9	12,0	—	12,0	11,8
20	12,0	12,1	12,0	12,0	—	12,2	12,2	—	11,9	11,8	11,9
30	12,3	12,4	12,0	12,0	—	12,1	12,0	12,2	—	12,0	11,9
40	12,2	12,5	12,2	12,2	—	12,2	12,2	—	11,9	11,9	12,0
50	12,6	12,4	12,2	12,2	—	12,2	12,0	12,2	—	12,0	12,0
60	12,4	12,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Zweite Probe (Milch einer einzelnen Kuh).

Formalinzusatz (‰)	Am 24. I. 05 Gleich nach dem Zusatz	Am 27. I. 05	Am 3. II. 05	Am 10. II. 05	Am 4. III. 05	Am 20. III. 05	Am 12. V. 05
0	6,9	—	—	—	—	—	—
1,5	8,0	8,4	8,8	9,6	9,6	30,0	geronnen
15	11,8	11,7	12,0	12,0	11,9	11,6	11,7
40	12.5	12,4	12,2	12,2	11,9	12,0	12,2
50	12,6	—	—	—	—	—	—
60	12,6	—	—	—	—	—	—

Ferner ergaben 3 Milchproben bei steigendem Zusatz des Aldehydes folgende Säuregrade:

Tabelle IV.

Säuregrade mit Formalin versetzter Milch.

Formalinzusatz	0	0,5	0,7	1	2	2,5	3	4	5	10	20 %
Probe I	6,4	9,8	10,4	11,8	12,0	—	12,2	12,4	12,5	—	—
Probe II	7,1	—	—	—	12,6	12,7	12,8	—	13,0	—	—
Probe III	6,8	—	—	—	—	—	—	—	12,9	12,8	12,9

Ähnlich verhielten sich alle Milchproben, welche ich einer derartigen Titration unterworfen habe. Der Säuregrad nimmt demnach mit steigenden Mengen des Konservierungsmittels zu, bis schließlich eine Sättigung eintritt. Dies ist, wie aus den obigen Angaben hervorgeht, bei einem Formalingehalt von 4—5% der Fall. Da unser Formalin 36.5% reinen Aldehyd enthielt, entspricht dies etwa 1,2—1,8% Formaldehyd. Ein weiterer Zusatz hat auf den Säuregrad keine Einwirkung mehr.

Mit der Sättigung durch Formalin verliert die Milch, wie bereits erwähnt, ihre Labfähigkeit. Bei sehr langer Aufbewahrung (Tabelle III) geht der Säuregrad, wenigstens bei den größeren Formalinzusätzen, wieder etwas zurück. Dies rührt jedoch von anderen Ursachen her und hat daher in diesem Zusammenhang kein Interesse. Wenn auch die Milchproben sehr lange flüssig bleiben, gehen doch allerlei Zersetzungen vor sich. Im vorliegenden Falle besaßen die Milchproben einen unangenehmen, an Talg erinnernden Geruch.

Die in Tabelle III angeführte Milchprobe I wurde am 17. Februar 1905, also einen Monat alt, nach erfolgter Titration mit einem Überschuß von Formalin versetzt und alsdann einer neuen Titration unterworfen. Diese Titration ergab die in Tabelle V unter II aufgeführten Zunahmen des Säuregrades.

Addieren wir diese Säurezunahme (II), welche also durch die nachträglich erfolgte Sättigung mit Formalin verursacht worden ist, zu dem entsprechenden, in frischer Milch unmittelbar nach dem Aldehydzusatz bestimmten Säuregrad (I), so erhalten wir, wie nachstehend (III) ersichtlich ist, mit hinlänglicher Genauigkeit eine Summe, die dem höchsten durch Formalin erreichbaren Säuregrade entspricht.

Tabelle V.

Formalingehalt:	2,5	10	15	20	30	40	50 ‰
I. Anfänglicher Säuregrad .	8,3	10,8	11,6	12,0	12,3	12,2	12,6
II. Säurezunahme	4,0	1,4	0,5	0,5	0,4	0,2	0
III. Summe	12,3	12,2	12,1	12,5	12,7	12,4	12,6

Das gleiche Verhalten ergab sich auch bei Probe II der Tabelle III.

Diese Zunahme des Säuregrades der Milch durch einen Zusatz von Formaldehyd ist also ein quantitativ verlaufender Prozeß. Der Umstand, daß sie sowohl momentan, als selbst noch nach einem Monat unbehindert von den großen Formalinmengen stattfindet, spricht dafür, daß sie rein chemischer Natur ist und nicht von einem Enzym zustande gebracht wird.

Aus diesen Angaben und besonders aus der nachstehenden Tabelle VI geht deutlich hervor, daß jede Milch nur eine bestimmte Menge Formaldehyd zu binden vermag. Um hierfür eine einfache und bequeme Bezeichnung zu erhalten, möchte ich die Ausdrucksweise „Aldehydzahl" einführen (ähnlich der Jodzahl bei den Fetten), und ich verstehe unter der Aldehydzahl die durch Formaldehyd erreichbare höchste Zunahme des nach dem Verfahren von Soxhlet-Henkel bestimmten Säuregrades der Milch.

Die Bestimmung der Aldehydzahl geschieht auf folgende Weise: Man mißt von einer Milch in 2 Bechergläser je 100 ccm ab und bestimmt in der einen Probe den Säuregrad. Die andere Probe versetzt man mit wenigstens 5% Formalin (1,8% reinen Aldehyd enthaltend) und ermittelt ebenfalls den Säuregrad. Die Differenz zwischen den beiden Ergebnissen ist die Aldehydzahl. — Man kann die Bestimmung in der gleichen Probe auch so ausführen, daß man zunächst den Säuregrad bestimmt, dann Formalin zusetzt und nun mit der Titration fortfährt. Die erste Ablesung ergibt den Säuregrad, die zweite die Aldehydzahl. Natürlich ist der Säuregrad des verwendeten Formalins in Abzug zu bringen.

A. Schwankungen der Aldehydzahl.

Meine weitere Arbeit mußte nun darin bestehen, zunächst zu untersuchen, welchen Schwankungen die Aldehydzahl sowohl bei einzelnen wie bei verschiedenen Kühen unterworfen ist. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche sind in Tabelle VI zusammengestellt. Die mit Namen angeführten Kühe gehören dem Viehstande der Versuchsanstalt des Liebefeldes an, während die übrigen bei eingesandten Milchproben des Verbandes Schweizerischer Fleckvieh-Zuchtgenossenschaften gewonnen worden sind.

Tabelle VI.

No. der Probe	Bezeichnung der Kuh	Tag der Untersuchung	Säuregrad	Aldehydzahl	Labgerinnungsdauer		Rangordnung betr.			Bemerkungen
					Minut.	Sekund.	Säuregrad	Aldehydzahl	Gerinnungsdauer	
1	Schöni . .	4. II. 05	6,6	6,4	11	36	27	23	13	—
2	Huldi . . .	„	5,7	6,7	11	20	34	21	12	—
3	Ente . . .	„	10,2	9,4	10	0	3	4	5	Kolostrum
4	„ . . .	6. II. 05	9,8	9,5	10	20	14	3	7	Kolostrum
5	„ . . .	24. II. 05	6,8	7,0	12	30	26	17	16	—
6	Wachtel . .	4. II. 05	14,0	17,3	3	6	1	1	1	Kolostrum
7	„ . .	24. II. 04	6,6	6,0	10	40	29	33	11	—
8	Rubi . . .	6. II. 05	7,1	6,4	14	30	18	25	27	—
9	„ . . .	8. II. 05	7,2	6,4	14	10	13	24	26	—
10	Gemse . . .	„	7,4	8,3	11	45	11	7	14	—
11	„ . . .	9. II. 05	7,1	8,2	10	20	19	8	8	—
12	„ . . .	21. II. 05	7,2	8,0	10	0	16	11	6	—
13	Rösi . . .	8. II. 05	6,9	6,2	13	45	22	27	23	—
14	„ . . .	9. II. 05	6,8	6,2	13	26	23	28	22	—
15	„ . . .	10. II. 05	6,7	6,2	12	46	28	29	18	—
16	Spiegel . .	„	10,4	9,6	10	30	2	2	9	Kolostrum
17	„ . .	21. II. 05	7,0	7,4	13	10	21	16	19	—
18	Tulpe . . .	13. II. 05	7,6	8,5	8	20	9	5	2	—

No. der Probe	Bezeichnung der Kuh	Tag der Untersuchung	Säuregrad	Aldehydzahl	Labgerinnungsdauer		Rangordnung betr.			Bemerkungen
					Minut.	Sekund.	Säuregrad	Aldehydzahl	Gerinnungsdauer	
19	Freie . . .	„	7,8	6,2	13	10	6	30	20	—
20	Blum . . .	14. II. 05	6,4	5,8	12	10	30	34	15	—
21	Babeli . . .	„	7,1	7,5	9	50	20	14	4	—
22	„ . . .	23. II. 05	6,2	7.5	10	30	32	15	10	—
23	Liebe . . .	15. II. 05	6,8	6,2	16	40	24	31	29	—
24	„ . . .	17. II. 05	6,8	6,2	17	0	25	32	31	—
25	Rothe . . .	15. II. 05	7,2	6,4	19	30	14	26	34	—
26	„ . . .	17. II. 05	7,2	6,5	19	6	15	22	33	—
27	Taube . . .	23. II. 05	9,2	8,2	8	50	5	9	3	Kolostrum
28	„ . . .	25. II. 05	7,4	7,8	14	56	12	13	28	—
29		7. III. 05	6,4	6,8	13	20	31	20	21	—
30		„	7,8	8,0	13	48	7	12	24	—
31	Eingesandte	„	7,6	8,2	13	52	10	10	25	—
32	Milchproben	„	7,2	8,4	12	40	17	6	17	—
33		„	6,2	6,8	17	50	33	19	32	—
34		„	7,8	6,9	16	56	8	18	30	—

Die Schwankungen der Aldehydzahl sind hiernach für die Milch verschiedener Kühe recht erhebliche. Wenn man auch Kolostrummilch in Betracht zieht, so ergeben sich die Grenzwerte von 5,8 und 17,3°. Für normale Milchproben dagegen ergeben sich Werte von 5,8 bis 8,5°.

Bei den einzelnen Kühen repräsentiert die Aldehydzahl dagegen einen ziemlich konstanten Wert, wie z. B. aus den Milchproben der Kühe Rösi, Rubi, Rothe, Gemse etc. in obiger Tabelle hervorgeht.

Kolostrummilch besitzt eine hohe Aldehydzahl, z. B. (Wachtel: 17,3). Mit dem Verschwinden des kolostralen Charakters sinkt dagegen die Aldehydzahl auf eine normale Höhe.

Die Konstanz der Aldehydzahl, sowie das Zurückgehen der letzteren bei den Kolostrumproben ließ schon jetzt ziemlich sicher den Schluss zu, daß diese Zahl zu einem Milchbestandteil und zwar zu der Menge der Eiweißkörper in Beziehung steht.

B. Beziehung der Aldehydzahl zur Labfähigkeit der Milch.

Aus der Zusammenstellung in Tabelle VI ist ein absoluter Zusammenhang zwischen der Aldehydzahl und der Gerinnungsdauer nicht erkennbar. Immerhin geht im allgemeinen daraus hervor, daß eine hohe Aldehydzahl mehr mit einer kurzen und eine niedrige mehr mit einer langen Gerinnungsdauer zusammentrifft. Da die Gerinnungsdauer auch von anderen Faktoren abhängig ist und die erwähnten Unterschiede nicht genügend scharf sind, so ist ein bestimmter Schluß nicht zulässig. Bei der Ausführung der Labproben habe ich aber bei der Beurteilung des Gerinnsels stets wahrgenommen, daß bei Milch mit hoher Aldehydzahl die Molken rascher klar wurden und daß das Koagulum eine kompaktere Beschaffenheit aufwies, als dies bei Milch mit niedriger Aldehydzahl der Fall war.

Diese Beobachtung bestärkt die Richtigkeit der Annahme, daß die Aldehydzahl mit den Eiweißkörpern, insbesondere mit dem Kasein in Zusammenhang steht; denn Hammarsten hat nachgewiesen, daß ein hoher Kaseingehalt die Labfähigkeit hebt. Auch die folgenden Versuche sprechen hierfür:

Eine Milch wurde zunächst erhitzt. Dadurch geht die Labfähigkeit zurück, die Aldehydzahl bleibt gleich. Dann wurde derselben Kasein (wozu der Rückstand bei der Filtration der Milch durch Chamberland'sche Kerzen benutzt wurde) zugesetzt. Es zeigte sich folgendes:

1. Während 15 Minuten auf 80—90° erhitzte Milch.

		Gerinnung nach
Labgerinnungsdauer	roh	13 Minuten 45 Sekunden
	erhitzt, ohne Kaseinzusatz	53 „ 20 „
	„ mit „	29 „ 00 „

Der Kaseinzusatz entsprach etwa 20 ccm Milch. Mit der Zunahme der Labfähigkeit stieg die Aldehydzahl von 6,1 auf 7,2.

2. Während 45 Minuten auf 120° erhitzte Milch.

Labgerinnungsdauer		Probe I		Probe II	
		Gerinnung nach	Aldehydzahl	Gerinnung nach	Aldehydzahl
Erhitzt	ohne Kaseinzusatz	35 Min. 30 Sek.	8,2	42 Min. 30 Sek.	6,1
	mit Kaseinzusatz	24 „ 20 „	10,2	14 „ 30 „	7,8

Als Lablösung diente die Auflösung einer halben Hansen'schen Tablette in 5 ccm Wasser.

Diese Versuche zeigen, daß die Aldehydzahl mit dem Kaseingehalt in Beziehung steht und mit letzterem wächst. Mit der Zunahme des Kaseingehaltes steigt aber auch die Labfähigkeit bedeutend. Dieses Verhalten erklärt sich wohl dadurch, daß das zugesetzte unveränderte Kasein sehr rasch gerinnt und durch Mitreißen die Labgerinnung stark fördert.

Um zu ermitteln, ob die Aldehydzahl durch die Labwirkung verändert wird, wurden je 100 ccm einer Milch in verschiedene Labgläser verteilt, mit Lab versetzt und in denselben nach verschiedener Zeitdauer sowohl Säuregrad als auch Aldehydzahl bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle VII.

	In der frischen Milch	Nach dem Labzusatz		Nach der Gerinnung		
		sofort	4 Minuten	sofort	16 Stdn.	18 Stdn.
Aldehydzahl	8,3	8,2	8,2	8,3	8,2	8,2
Säuregrad	7,6	7,6	7,7	7,6	7,6	7,9

Bei den drei letzten Bestimmungen wurde das Gerinnsel in der Schotte verrieben und dann wie üblich verfahren. Es blieb also nicht nur die Aldehydzahl vor und nach der Gerinnung gleich, sondern auch im Säuregrad zeigte sich keine wesentliche Veränderung; erst nach 18 Stunden begann eine Zunahme des letzteren.

C. Beziehungen der Aldehydzahl zu den Eiweißkörpern der Milch.

Die Umwandlung des Kaseins durch Lab in Parakasein vermag also die Aldehydzahl nicht zu beeinflussen. Ähnliche Eigenschaften wie in der Milch finden sich nach der Labwirkung auch in den Molken.

Es wiesen filtrierte Molken (100 ccm) nach dem Aldehydzusatze folgende Säurezunahmen auf:

Tabelle VIII.

Aldehydzahl der	No. 1	2	3	4	5
Molken	2,8	2,9	2,5	2,7	3,1
Milch	6,0	7,5	7,2	7,2	—

Hieraus ist ersichtlich, daß die Säurezunahme (Aldehydzahl) sowohl vom Parakasein als auch von den in den Molken löslichen Eiweißkörpern zustande gebracht wird. Den letzteren Stoffen kommt die Fähigkeit in höherem Maße zu als dem Parakasein.

Aber auch bei reifem Käse habe ich festgestellt, daß durch die Einwirkung von Formalin ebenfalls eine beträchtliche Säurezunahme stattfindet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei die weiteren Abbauprodukte des Parakaseins (Leucin, Tyrosin etc.) ähnlich wirken wie dieses selbst.

a) Beziehung der Aldehydzahl zum Kaseingehalt der Milch.

Um hierüber einige positive Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde in einigen Milchproben sowohl der Kaseingehalt als auch die Aldehydzahl bestimmt.

Diese Bestimmungen ergaben folgendes:

Tabelle IX.

Milch No.	1	2	3	4	5	6	7	8
							Kolostrum (3 Tage nach d. Geburt)	
Kasein-Gehalt	2,17	2,70	2,71	2,87	2,84	2,92	2,83	2,94 %
Aldehydzahl	6,0	6,8	6,8	7,4	7,5	7,6	8,2	8,3
1° Aldehydzahl = Kasein .	0,362	0,397	0,397	0,387	0,378	0,384	0,345	0,354 g

Wenn man die beiden Kolostrum-Proben außer Betrachtung läßt, so stimmt im allgemeinen mit der Zunahme der Aldehydzahl auch ein Steigen des Kaseingehaltes überein. Bei den beiden Kolostrumproben, die bekanntlich verhältnismäßig reich sind an Albumin, ist eine derartige korrekte Übereinstimmung nicht vorhanden, indem der Kaseingehalt im Verhältnis zur Zunahme der Aldehydzahl zurückbleibt. Ein Teil der Säurezunahme wird hier unzweifelhaft durch den höheren Gehalt an Albumin verursacht. Es steht dies in Übereinstimmung mit dem Befund in Tabelle VIII.

b) Beziehung der Aldehydzahl zum Gehalte an Gesamtstickstoff der Milch.

Aus den bis jetzt erhaltenen Ergebnissen ist zu schließen, daß die Aldehydzahl vornehmlich mit dem Gesamtstickstoffgehalt der Milch in direktem Zusammenhange stehen muß. Ermittelungen in dieser Richtung lieferten folgende Ergebnisse:

Tabelle X.

Milch No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
								Kolostrum (3 Tage nach d. Geburt)	
Gesamt-Stickstoff	0,430	0,522	0,521	0,527	0,552	0,576	0,590	0,602	0,602 %
Aldehydzahl	6,0	6,7	6,8	6,8	7,4	7,5	7,6	8,2	8,3
1° Aldehydzahl = Stickstoff	0,072	0,078	0,077	0,077	0,074	0,077	0,076	0,073	0,072 g

Diese Tabelle legt klar, daß die Aldehydzahl mit dem Gesamtstickstoffgehalt der Milch in naher Beziehung steht und daß ohne Ausnahme mit einem größeren Stickstoffgehalt auch eine höhere Aldehydzahl verbunden ist.

Wir dürfen nun nach den erbrachten Beweisen wohl als bestimmt feststehend ansehen, daß die Säurezunahme, welche durch einen Zusatz von Formalin zur Milch verursacht wird, durch eine Einwirkung des Formaldehyds auf die Eiweißkörper der Milch hervorgerufen wird.

D. Konstanz der Aldehydzahl.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf die Milch findet auch dann noch statt, wenn dieselbe stark verändert ist. Bei Milchproben, die ohne Formalinzusatz längere Zeit aufbewahrt worden waren, bei denen die Säure sehr stark zugenommen hatte und wo weiterhin allerlei Zersetzungen eingetreten waren, blieb die Aldehydzahl stets gleich, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle XI.

Bezeichnung der Kuh	In frischer Milch		Nach 24 Stunden		Nach 48 Stunden		Nach 72 Stunden		Nach 96 Stunden	
	Säuregrad	Aldehydzahl	Säuregrad	Aldehydzahl	Säuregrad	Aldehydzahl	Säuregrad	Aldehydzahl	Säuregrad	Aldehydzahl
Gemse . .	7,1	8,2	8,05	8,3	32,2	8,2	—	—	36,5	8,1
Rösi . .	6,7	6,2	7,5	6,2	30,7	6,3	—	—	35,9	6,0
Spiegel . .	10,4	9,8	12,2	9,8	—	—	36,8	9,8	40,8	9,7
Tulpe . .	7,6	8,5	8,5	8,5	15,6	8,4	32,2	8,7	—	—
Freie . .	7,8	6,2	8,5	6,2	9,6	6,3	29,8	6,3	—	—
Blum . .	6,5	5,8	8,6	6,0	15,7	6,0	—	—	—	—

Durch starkes Erhitzen der Milch geht die Reaktionsfähigkeit zwischen dieser und dem Aldehyd nicht verloren, was folgende Versuche zeigen:

	Milch I		Milch II		Milch III		Milch IV	
	roh	1/4 Stunde auf 80—90° erhitzt	roh	3/4 Stunden auf 120° erhitzt	roh	3/4 Stunden auf 140° erhitzt	roh	3/4 Stunden auf 140° erhitzt
Säuregrad . . .	6,8	6,4	7,1	9,3	6,8	12,6	7,2	11,6
Aldehydzahl . .	6,2	6,3	8,2	8,4	6,2	4,6	6,4	5,1

Beim Erhitzen der Milch wird deren Säuregrad, wie besonders Orla Jensen und Ernst Plattner[1]) nachwiesen, bedeutend beeinflußt. Die Aldehydzahl bleibt aber, wenigstens bis zu einer Erhitzung auf 120°, ziemlich unverändert. Bei 140° geht dieselbe zurück, nicht aber total verloren. Es gehen bei dieser Temperatur in den Eiweißkörpern wohl Veränderungen vor sich, durch welche die Einwirkung des Formalins abgeschwächt wird. Es muß aber erwähnt werden, daß in der bei 140° entstehenden braunen Masse die Titration außerordentlich schwierig ist.

[1]) Landw. Jahrbuch der Schweiz 1905, 235.

Diese Beständigkeit der Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds auf die Milch beim Erhitzen läßt wohl keinen Zweifel mehr darüber bestehen, daß die eintretende Säurezunahme nicht der Wirkung eines oxydierenden Fermentes (Aldehydase) zuzuschreiben ist.

E. Erklärung der Einwirkung des Formaldehyds auf die Eiweißkörper.

Ebenso wie Formaldehyd bewirken auch Acetaldehyd und Benzaldehyd in der Milch eine Säurezunahme. Ein ähnliches Verhalten wie die Eiweißstoffe der Milch und des reifen Käses zeigen nun auch die Aminosäuren. Die wässerigen Lösungen von Leucin und Tyrosin werden schon nach Zusatz von wenigen Tropfen Alkalilauge alkalisch. Versetzt man aber diese Lösungen mit Formaldehyd, so nimmt der Säurecharakter beträchtlich zu.

Es ist anzunehmen, daß der Aldehyd auf die Aminogruppe ähnlich einwirkt wie z. B. beim Anilin; der chemische Vorgang wäre daher wohl allgemein folgender:

$$R-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HOCH = R-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \\ \diagdown N=CH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Bei der Behandlung von Leucin mit Formaldehyd würde sich bilden:

Methylenaminokapronsäure $\left(CH_3-(CH_2)_3-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \\ \diagdown N=CH_2\end{matrix}\right)$

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Tyrosin würde entstehen:

Oxyphenyl-α-Methylenaminopropionsäure $\left(C_6H_4-OH-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \\ \diagdown N=CH_2\end{matrix}\right)$

Durch die Anlagerung von CH_2 an die Aminogruppe muß der amphothere Charakter dieser Verbindungen verschwinden. Da die Karboxylgruppe unverändert bleibt, kann der Säurecharakter nun ungehindert zur Geltung gelangen. Die neuen Körper wirken denn auch als reine Säuren und lassen sich mit Alkalihydroxyd und Phenolphthalein titrieren, wie die nachfolgenden Ergebnisse der Titrationen zeigen:

Angewendet und mit Formaldehyd behandelt	Zur Neutralisation erforderliches Natrium: Gefunden durch Titration	Berechnet für $NaC_7H_{12}NO_2$
0,0880 g Leucin	0,0144 g	0,0154 g
0,0651 „ „	0,0105 „	0,0114 „
0,0307 „ „	0,0049 „	0,0054 „
0,1792 „ „	0,0290 „	0,0303 „
		$NaC_{10}H_{10}NO_3$
0,0804 g Tyrosin	0,0103 g	0,0102 g
0,0920 „ „	0,0130 „	0,0117 „

Beim Leucin geht die Reaktion gut, beim Tyrosin verläuft sie dagegen ziemlich matt. Es wurde deshalb folgenderweise verfahren:

Die abgewogene Menge Tyrosin wurde in kochendem Wasser gelöst, mit viel Aldehyd behandelt, mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und die überschüssige Lauge rasch zurücktitriert.

Der Farbenumschlag ist in beiden Fällen nicht besonders deutlich, so daß kleine Differenzen wohl vorkommen können. Immerhin bewegen sich die erhaltenen Ergebnisse innerhalb Grenzen, welche für die Richtigkeit des angegebenen Verlaufes der Reaktion sprechen.

Die chemische Einwirkung des Formaldehydes (und der Aldehyde im allgemeinen) auf die Aminogruppe der Eiweißkörper eröffnet, durch die Möglichkeit eines systematischen Arbeitens, die Herstellung einer Reihe von neuen Körpern. Sie stellt ein bisher unbekanntes Verhalten zwischen den beiden Körpern dar, durch welches sich besonders die Säurezunahme beim Behandeln von Milch mit Formalin erklärt. Auch dort werden bei den Eiweißstoffen die vorhandenen Aminogruppen durch die Einwirkung des Aldehydes abgestumft und der Säurecharakter dieser Eiweißkörper bezw. der Milch muß infolgedessen zunehmen.

Die Derivate des Leucins und Tyrosins habe ich noch nicht isoliert.

F. Anwendung der Aldehydzahl bei der praktischen Milchuntersuchung.

Schon theoretische Erwägungen ergeben, daß z. B. eine Wässerung der Milch eine Erniedrigung der Aldehydzahl wie auch des Säuregrades zur Folge haben muß. Während jedoch der Säuregrad der Milch durch verschiedene Umstände sich rasch verändern kann und deshalb bei der Begutachtung von Milchproben hinsichtlich einer Wässerung nur wenig zu Rate gezogen wird, stellt die Aldehydzahl entsprechend dem Gehalte der Milch an Eiweißstoffen, einen konstanten Wert dar. Die Aldehydzahl muß in allen Teilen des Gemelkes ungefähr gleich bleiben; sie kann durch unrichtige Probeentnahme, d. h. bei Unterlassung einer vollkommenen Durchmischung bereits aufgerahmter Milch sich nur wenig ändern, ein Melken zur nicht gewohnten Tageszeit kann keinen Einfluß auf dieselbe ausüben etc. Alle diese Umstände die z. B. den Fettgehalt der Milch stark beeinflussen, sind auf die Höhe der Aldehydzahl ohne Belang.

Es scheint mir daher, daß die Aldehydzahl ein Wert ist, der bei der Begutachtung von Milchproben hinsichtlich einer Wässerung gute Dienste leisten wird. Besonders in denjenigen Fällen, wo man zur Bemängelung eines Gutachtens ebengenannte Momente vorschieben möchte, wird sie für den Analytiker sehr wertvoll sein.

Die gleichen Dienste leistet natürlich auch die Ermittelung des Gesamt-Stickstoffgehaltes. Die Bestimmung der Aldehydzahl kann aber verhältnismäßig viel schneller ausgeführt werden, da sie anschließend an die Bestimmung des Säuregrades fast ohne vermehrte Mühe vor sich geht.

Eine gewässerte Milch zeigte folgendes Verhalten:

Bezeichnung	Aldehydzahl			Säuregrade		
	frisch	24 Stunden alt	36 Stunden alt	frisch	24 Stunden alt	36 Stunden alt
Vollmilch	7,3	7,4	7,4	6,7	8,4	11,2
Mit 5 % Wasser versetzt	7,0	7,0	7,0	6,4	8,2	11,1
„ 10 „ „ „	6,7	6,7	6,6	6,1	7,7	10,6
„ 20 „ „ „	6,1	6,1	6,1	5,8	7,3	10,2

Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen. Beide Faktoren nehmen mit dem Grade der Wässerung ab. Während aber der Säuregrad mit der Dauer der Aufbewahrung zunimmt, und bei den verwässerten Milchproben schon nach 24 Stunden größer ist, als bei der frischen Vollmilch, bleibt die Aldehydzahl durchgehends gleich.

Entrahmung beeinflußt die Aldehydzahl nicht. Steigen des Spezif. Gewichtes, Sinken des Fettgehaltes und der Trockensubstanz, Gleichbleiben der Aldehydzahl etc. lassen sie erkennen.

Ich kann von weiteren diesbezüglichen Erörterungen abstehen, da das Verhalten der Aldehydzahl in den verschiedenen Fällen bei kombinierten Fälschungen etc. ja ohne weiteres klar ist.

Die Aldehydzahl gewinnt ihren vollen Wert erst dann, wenn die verfälschte Milchprobe mit der Stallprobe verglichen werden kann. Denn wenn die Aldehydzahl bei den Milchproben der einzelnen Kühe auch sehr konstant ist, so ist sie doch bei der Milch von verschiedenen Kühen gewissen Schwankungen unterworfen (vergl. S. 664). Ferner ist immer in Betracht zu ziehen, daß Kolostrummilch eine sehr hohe Aldehydzahl besitzt (vergl. S. 665).

G. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffgehaltes der Milch mittels der Aldehydzahl.

Da die Aldehydzahl mit dem Gesamt-Stickstoffgehalt der Milch in Beziehung steht, kann aus der Größe derselben der letztere ermittelt werden und zwar entspricht 1^0 der Aldehydzahl nach meinen bisherigen Untersuchungen in normaler Kuhmilch 0,0758 g Stickstoff. Dieser Faktor soll jedoch noch weiter nachgeprüft werden.

Erweist sich die vorgeschlagene Methode als brauchbar, so wird sie besonders der großen Praxis gute Dienste leisten können; denn sie macht zu ihrer Ausführung fast jedwelche Apparatur überflüssig. Ich denke hier z. B. an ihre Verwendung bei der Vornahme von Fütterungsversuchen. Bei derartigen Versuchen berücksichtigt man bisher in der Regel nur das Spezif. Gewicht und den Fettgehalt der Milch, weil diese leicht zu ermitteln sind. Die Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Substanzen mußte in Ermangelung einer entsprechenden einfachen Methode an Orten, wo kein chemisches Laboratorium zur Verfügung stand, völlig unterbleiben. Die Bestimmung derselben ist aber in Gebieten, wo die Milch auf Käse verarbeitet wird, zur Beurteilung des Wertes der verwendeten Futtermittel fast ebenso wichtig, wie die Ermittelung des Fettgehaltes. Wie hier, würde die Methode wohl auch noch in manchen anderen Fällen gute Dienste leisten können.

Über die Zusammensetzung von Tokajer Trockenbeeren.

Von

Ludwig Krámszky.

Mitteilung aus der Kgl. Ungar. Chemischen Landesanstalt in Budapest.

Der Name des Tokajer Weines ist seit langem weltbekannt und dies mit Recht nimmt doch dieser „König aller Weine" einen der hervorragendsten Plätze aller der

herrlichen Naturgaben ein, mit denen Ungarn so reichlich bedacht ist. Indessen ist er trotz des großen Ruhmes in seiner echten Qualität den Wenigsten bekannt und zwar nicht nur im Auslande, sondern selbst in seiner Heimat, in Ungarn. Besonders in den Apotheken des Auslandes sind „Tokajer" genannte Weine erhältlich, von denen, wie den in diese Verhältnisse Eingeweihten nicht unbekannt ist, 9 Zehntel mit der Tokaj-Hegyalja (Tokajer Untergebirge) nichts gemein haben; spricht doch schon der niedrige Preis, zu dem diese Getränke feilgeboten werden, gegen jede Möglichkeit der Echtheit. Diese Weine werden aus gewöhnlichem, oft sehr geringem Wein mit Rosinen bereitet. Für den Schutz des Tokajer Weines ist es daher von großer Wichtigkeit, daß wir über möglichst viele Zahlen verfügen, welche die Unterscheidung von echtem und gefälschtem Tokajer ermöglichen. Diese Aufgabe ist jetzt wichtiger als je, da Aussicht vorhanden ist, daß das deutsche Gesetz die Tokajer Weine in Schutz nehmen wird. Es ist dies aus dem Entwurf des Handelsvertrages zwischen Deutschland und Ungarn ersichtlich, nach welchem die im Orte Tokaj und den übrigen Gemeinden des Tokajer Weingebietes erzeugten Tokajer Ausbruchweine und Szamorodner (herbe Ober-Ungarwein) nicht als Dessertweine (Süd-Süßweine) ausländischen Ursprunges im Sinne des deutschen Reichsgesetzes vom 24. Mai 1901 betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken anzusehen sind. Es ist deshalb auf sie die Bestimmung des § 2 des genannten Gesetzes nicht anwendbar, daß bei der anerkannten Kellerbehandlung einschließlich der Haltbarmachung von Dessertweinen (Südweinen) ausländischen Ursprunges eine größere Menge von Alkohol als ein Raumteil auf 100 Raumteile Wein zugesetzt werden darf, ohne daß hierin eine Verfälschung oder Nachahmung des Weines im Sinne des § 10 des deutschen Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen zu finden ist. Ferner ist nach dem Handelsvertrags-Entwurfe in Gemäßheit des genannten Gesetzes vom 24. Mai 1901 in Deutschland verboten, Getränke, die unter der Bezeichnung Tokajer, Medizinal-Tokajer, Tokajer-Ausbruch, Szamorodner oder unter einer auf Örtlichkeiten des Tokajer Weingebiets hinweisenden sonstigen Bezeichnung in den Verkehr kommen, unter Verwendung von getrockneten Früchten (auch in Auszügen oder Abkochungen) oder von eingedickten Moststoffen gewerbsmäßig hergestellt worden sind, zu verkaufen oder feilzuhalten. Es ist zu hoffen, daß mit der Zeit auch andere Staaten ähnliche Beschlüsse in Kraft setzen und sind solche geeignet, die Interessen des Konsumenten, Produzenten gleichwie des redlichen Handels zu schützen.

Zwar wird ohne Zweifel wohl keiner, der je Gelegenheit hatte, echte Tokajer Weine kennen zu lernen, die unvergleichlich feinen Tokajer Weine von hervorragendem Bukett und Aroma mit den verfälschten Weinen verwechseln, doch — ungeachtet dessen, daß auch echte Tokajer Weine infolge unrichtiger Behandlung beträchtlich an ihrem Charakter einbüßen können — wird es in vielen Fällen unerläßlich sein, das subjektive Urteil des Weinkostens mit den objektiven Werten der chemischen Analyse zu unterstützen. Die Schwierigkeit liegt darin, daß — wie bereits erwähnt — die besseren Nachahmungen auch nur mit Hilfe von Wein und Rosinen, also im Grunde genommen — wie die Tokajer Weine — nur aus Trauben bereitet werden. Unmittelbar bemerklich offenbart sich daher der Unterschied nur in dem in den echten Tokajer Weinen sich bildenden eigenartigen Bukett und Aroma, an welche leider mit unseren heutigen chemischen und physikalischen Mitteln kaum heranzureichen ist.

Die Tokajer Weine bilden bereits seit längerer Zeit — eigentlich seit der Entstehung der Weinchemie — einen Gegenstand eingehender Untersuchungen, mit denen sich mehrere Forscher — auch außerhalb Ungarns — wissenschaftlich beschäftigt haben. Obschon diese Untersuchungen zahlreiche und wichtige Ergebnisse lieferten, sind wir immerhin von der endgültigen Entscheidung der angeführten Frage heute noch weit entfernt. Insbesondere beschäftigte sich meines Wissens bis jetzt niemand mit der Untersuchung der Tokajer Trockenbeeren, über deren Zusammensetzung auch keine Angaben vorhanden sind. Will man aber die eigenartige Zusammensetzung der Tokajer Ausbruchweine und Szamorodner näher kennen lernen und ist man bestrebt, diese Weine mittels chemischer Analyse von anderen Süßweinen zu unterscheiden, so muß man meiner Ansicht nach mit der Erforschung der Eigenschaften der Trockenbeeren, welche den Grundstoff aller Tokajer Ausbruch- und Szamorodner Weine bilden, beginnen. Nur dieser Weg und sodann die Untersuchung von Weinen, welche mittels Anwendung dieser Trockenbeeren bereitet wurden, kann mit der Zeit dahinführen, daß unsere, aus den chemischen Analysen der Tokajer Ausbruch- und Szamorodner Weine abgeleiteten Schlußfolgerungen einen sicheren Grund und Boden für die Beurteilung der echten Tokajer Weine bilden und daß wir eine möglichst breite Grundlage für alle jenen Eigenschaften und Merkmale erhalten werden, welche uns zur sicheren Unterscheidung der Tokajer Weine und ihrer Nachahmungen und Verfälschungen verhelfen werden. Außerdem ist zu hoffen, daß — wie in allen anderen ähnlichen Fällen, so auch hier — die eingehende Untersuchung und gründlichere Erkenntnis des Rohstoffes früher oder später unbedingt eine Vervollkommnung seiner Bereitung nach sich zieht, womit auch die Verbesserung des erzielten Produktes Hand in Hand geht.

In Anbetracht des Umstandes, daß betreffs Darstellung und Bildung der Tokajer Trockenbeere und Weine im Auslande nicht selten irrtümliche Anschauungen verbreitet sind, halte ich es für angezeigt, die diesbezüglichen Verhältnisse für diesmal nur betreffs der Trockenbeere kurz zu schildern — mir vorbehaltend, auf diejenigen der Tokajer Weine selbst ein anderes Mal zurückzukommen —, wobei nicht unerwähnt bleiben soll, daß diese Beschreibung zum überwiegenden Teil aus dem „Tokaj-Hegyaljaer Album“, herausgegeben durch die Tokaj-Hegyaljaer Weinbau-Vereinigung, (Pest, Gustav Emich 1867), betitelten schönen Werke übernommen wurde; selbstverständlich fanden dabei auch andere zutreffende Angaben, gleichwie meine eigenen diesbezüglichen Erfahrungen Berücksichtigung.

Die Verhältnisse des Tokaj-Hegyaljaer Weinbaues.

Der Tokajer Wein wächst in der sogenannten Hegyalja (Untergebirge) auf einem Gebiet von etwa 8000 Kat. Jochen (4600 Hektar). Die Menge des jährlich erzeugten Weines schwankt zwischen 50000—200000 Hektoliter. Die Hegyalja liegt im Süden des Zempléner Komitates zwischen 48° 7′ und 48° 25′ nördlicher Breite und 38° 50′ und 39° 22′ östlicher Länge vom Meridian von Ferro. Zur Hegyalja gehört noch ein kleiner Teil des Abauj-Tornaer Komitates. Zu dieser Weingegend werden folgende Orte gerechnet:

Im Zempléner Komitat: Bekecs, Erdőbénye, Erdőhorváti, Golop, Józseffalva, Károlyfalva, Bodrog-Keresztur, Kisfalud, Legyesbénye, Mád, Monok, Bodrog-Olaszi, Olaszliszka, Ond, Petreho, Rátka, Sárospatak, Sátoraljaujhely, Szegilong, Szerencs, Szöllöske, Tállya, Tarczal, Tokaj, Tolcsva Kistoronya, Vámosujfalu, Végardo. Zombor, Bodrog-Zsadány.

Im Abauj Tornaer Komitat: Die Ortschaft Abauj-Szántó.

Das Gebirge, dessen Basis aus Trachyt besteht, zieht sich von Norden nach Süden, von

Eperjes bis Tokaj, von welcher letzteren Stadt dieser auf einem Gebiete von etwa 5 □ Meilen erzeugte Wein seinen Namen erhält.

Die Tokajer Weingebirge sind meistens steil; Trockenbeeren bilden sich für gewöhnlich nur in den an den Abhängen liegenden Weingärten. Die Höhe des zwischen den Bergen liegenden Plateaus beträgt bei Tokaj 95 m über dem Meeresspiegel, die des Tokajer Berges 511 m. Auf dem Plateau selbst wachsen nur Gartentrauben, während die Bildung der Trockenbeeren erst bei über 100 m über Meereshöhe oder 32 m über dem Plateau erfolgt. Die höchsten Weingärten liegen etwa 309 m über dem Plateau. Über diese Höhe hinaus sind die Berge mit wenigen Ausnahmen waldbedeckt.

Naturgemäß wächst der beste Wein an jenen Stellen, welche der Sonne und Luft am besten zugänglich sind; demnach sind die Weine der rebenbesetzten Berge je nach der Lage der Gärten sehr verschieden. Am günstigsten ist die Südlage, falls der Berg nach Ost und West frei liegt. Geschlossene Kessel sind ungünstig. Somit sind an jedem Berg mehr oder minder günstig gelegene Weingärten. Gegen die nördlichen und nordwestlichen Winde sind die Hegyaljaer Weine durch die höheren waldbedeckten Bergspitzen geschützt.

Die meteorologischen Verhältnisse der Tokaj-Hegyalja sind äußerst günstig für den Weinbau. An Niederschlägen herrscht kein Mangel. Das Frühjahr ist abwechselungsvoll, der Sommer warm und beständig sowie reich an Niederschlägen — diese Jahreszeit ist die an Regen reichste —, der Herbst ist andauernd warm und hat wenig Niederschläge. In guten Jahren ist der Herbst der Tokaj Hegyalja unvergleichbar schön; dieser Umstand findet seine Begründung darin, daß genannte Weingegend durch die Karpaten von Norden, Westen und Osten geschützt und so nur gegen Süden frei ist.

Was den Boden der Weingärten betrifft, so ist der Nyirok genannte Tonboden der verbreitetste und auch der beste; dann folgt der gelbe Lehm- oder Lößboden und zuletzt das aus Bimssteinabbröckelung bestehende sog. Steinpulver, welches gewöhnlich nur stellenweise im Tonboden aufzufinden ist. Diesen Hauptbodenarten sind noch verschiedene Mengen zermalmter Gesteine beigemengt.

Der durch Verwitterung des Trachyts entstandene Tonboden ist die beste Bodenart in der Hegyalja. In ihr wächst der stärkste, haltbarste und aromatischeste Wein. Dieser am meisten verbreitete Boden zieht sich ununterbrochen von Szántó bis Sátoraljaujhely, auch stehen die Weinstöcke der Sátoraljaujhely- Tállyaer Strecke meistens auf solchem.

Der gelbe Lehmboden oder Löß ist ein mergeliger, loser Lehmboden von gelber Farbe, ein Gemisch von abgelagertem Lehm und Kalk. Der Tokajer Berg besitzt ausschließlich diese Bodenart und zieht sich diese gegen Westen nach Szántó zu.

Das „Steinpulver" ist entstanden durch Abbröckeln des Bimsteins, des Perlits und weißen Rhyoliths. Es ist ein loser, sandartiger Boden. Als Deckboden ist er nicht allzu verbreitet, eher als Unterboden des Tonbodens. Vom Standpunkte des Weinbaues betrachtet, ist diese die geringste Bodenart. Sie ist zu finden in Erdöbénye, Sátoraljaujhely.

Stellenweise kommt auch Traßboden (Erdöbénye) und Obsidianboden vor, der eigentlich ein mit Obsidianglimmern versetztes Perlitpulver ist (Tolcsva, Gyapáros). Diese Obsidiansplitter finden sich stellenweise in derartig großen Mengen vor, daß sie den überwiegenden Teil des Bodens bilden. Der schwarze Obsidian wird dort im Sommer durch die Sonnenstrahlen derart erhitzt, daß man ihn mit der Hand nicht berühren kann.

Selbstverständlich finden sich alle diese Bodenarten auch vermengt vor, hauptsächlich an den Übergangsgrenzen der verschiedenen Bodengattungen.

In der Hegyalja ist die vorherschende-Rebenart die Furmint und zwar in mehreren Varietäten, jedoch sind alle einander darin gleich, daß ihre Frucht eine starke dicke Hülse hat, welche sie vor der Fäulnis schützt und ihr Trockenwerden in großen Stücken unterstützt. Außer dem Furmint findet man den Weißling (Fehérszölö), den gelben Muskateller, welcher den berühmten Muskateller-Ausbruch liefert, sodann den Lindenlaubigen (Harslevelü), die weiße Geistuten (fehér Kecskecsecsü), Bátai, Purcsin. In der jüngsten Zeit werden auch Versuche mit anderen Rebenarten angestellt.

Wenn man auch vielerlei Rebensorten in der Hegyalja vorfindet, so bildet den überwiegend grossen Teil doch der Furmint, neben welchem bezüglich Qualität noch der Hárslevelü, Muskateller und Weißling in Betracht kommen. Die Frucht aller dieser Rebensorten reift frühzeitig und ist sodann äußerst süß, fein und aromatisch; ihre Hülsen sind bis zu dieser Zeit schon beträchtlich dünner geworden. In guten Jahren zeigt sich die Reife an einzelnen Beeren der Traube schon gegen Ende Juli, indem die Beeren heller und durchscheinend werden. Im Monat September ist die Traube vollständig reif. Werden die reifen Beeren von einem mehrtägigen Regen getroffen, so schwellen sie stark an, bis die zu dieser Zeit bereits sehr dünn gewordenen Hülsen platzen. Falls nun warme Winde wehen, so verdunstet der größte Teil des Wassers aus den geplatzten Beeren, welche runzlich werden und eintrocknen, wobei ihre Farbe immer mehr braun wird. Allmählich vernarben die Risse, wodurch der Schimmel die eintrocknende Beere nur schwer und selten befallen kann. Unbedingt nötig ist das Platzen der Beere nicht, da in der Periode der Überreife ihre Hülsen schon derart dünn geworden sind, daß in Folge der warmen Winde ein großer Teil des Wassers aus den Beeren verdunsten und somit das Eintrocknen erfolgen kann.

Das Eintrocknen der Trockenbeeren beginnt meist am oberen Teil der Traube und bilden sich naturgemäß um so mehr und um so stärker eingetrocknete Trockenbeeren, je günstiger die Witterung ist.

Wenn es nur irgendwie möglich ist, so liest man in der Tokaj-Hegyalja immer spät. Die Kleinbesitzer fangen mit der Lese am Simon-Juda-Tage (28. Oktober) an, wogegen die Großbesitzer bei günstiger Witterung den November abwarten, sogar manchmal erst Ende November mit der Lese beginnen.

„Gut“ nennt man in der Tokaj-Hegyalja nur dann die Weinlese, wenn an den Trauben sich viele Trockenbeeren bildeten; dabei ist es von geringerem Belang, wenn die Quantität des Weines nicht beträchlich ist, da zur Bereitung des Ausbruchweines eben die Trockenbeeren erforderlich sind. Denn wächst auch noch so viel Wein, so war die Weinlese doch ungünstig, falls die Witterungsverhältnisse das Abwarten des Trockenwerdens der Beeren verhinderten oder in der Periode der Bildung der Trockenbeeren ausdauernde Niederschläge vorhanden waren. Denn in letzterem Falle laugt der Regen die wertvollen Bestandteile der geplatzten Beeren aus und wenn auch später ihre Risse vernarben und die Beeren eintrocknen, so enthalten diese nunmehr doch nur wenig Zucker und andere wertvolle Bestandteile des Mostes; demzufolge sind solche Trockenbeeren zur Bereitung der Ausbruchweine ganz unbrauchbar. Auch können die trocknenden Beeren bei schlechter, regnerischer und bewölkter windstiller Witterung verderben, da die Risse vom Schimmel befallen werden, was die Fäulnis und das Verderben der Beeren nach sich zieht.

Bei der Weinlese liest der Leser die Trockenbeeren von den gesunden Beeren der Trauben aus und sammelt erstere in einem Hohlgefäß, in der Butte. Mit Verwendung dieser so ausgelesenen Trockenbeeren wird dann der Tokajer Ausbruchwein bereitet.

Untersuchung der Trockenbeeren.

Durch die Gefälligkeit der Herren Wein- und Rebeninspektoren Th. Balogh und A. Deák und des Inspektors der Kgl. Weingärten in Tarczal Herrn A. Réthy erhielt ich gegen Mitte des Monats November 1904 eine entsprechende Menge Trockenbeeren von Furmint-Reben, gelesen in der Zeit vom 10. bis 13. November 1904, aus dem am Hischberg (Szarvas) gelegenen Tarczaler königlichen Weingarten.

Die Untersuchung der Trockenbeeren wurde zu Beginn des laufenden Jahres in Angriff genommen und führte ich die diesbezüglichen Arbeiten an der Kgl. Ungarischen landeschemischen Anstalt und chemischen Centralversuchsstation in Budapest in Gemeinschaft mit dem Herrn Chemiker Dr. Rudolph Gara aus.

Der Botaniker des Institutes, Herr Dr. Oskar Varga, hatte die Gefälligkeit,

die Trockenbeeren mikroskopisch zu untersuchen. Das Ergebnis seiner Untersuchung ist in folgendem wiedergegeben:

1. Nur an einem Bruchteil der Beeren war Schimmel zu entdecken und bestand dieser zum großen Teil aus Botrytis. Der Schimmel fand sich nicht an der ganzen Oberfläche der betreffenden Trockenbeeren, sondern bloß stellenweise in den Runzeln und Furchen.
2. Nur an vereinzelten Trockenbeeren war auch Penicillium zu entdecken.
3. Die an der Oberfläche der Trockenbeeren gefundenen Schimmelarten waren nur vereinzelt bis in deren inneren fleischigen Teil eingedrungen.
4. Außer den erwähnten Schimmelarten waren nur noch Hefenzellen an den Beeren zu entdecken.
5. Die Trockenbeeren wurden mit sterilem Wasser abgewaschen, sodann aus der mit diesem Wasser geimpften Gelatine Platten bereitet. Diese wiesen außer Botrytis und Penicillium noch Mucor auf.

Untersucht wurden die weiter unten erwähnten Eigenschaften und Bestandteile der Trockenbeeren. Die meisten Bestimmungen wurden mit stets neuen Mengen der Trockenbeeren mehrmals wiederholt, da — wie es von vorneherein zu erwarten war — die einzelnen Trockenbeeren von schwankender Zusammensetzung waren und die Mengen der einzelnen Bestandteile untereinander sogar bedeutende Abweichungen aufwiesen. Die wichtigeren Bestimmungen wurden stets in mehreren parallelen Analysen ausgeführt. Angewendet wurden die zurzeit gebräuchlichen Bestimmungsverfahren; übrigens wird dort, wo es zweckentsprechend erscheint, die angewendete Bestimmungsart kurz gekennzeichnet werden.

Zu erwähnen ist noch, daß die Trockenbeeren mit ganz seltenen Ausnahmen von den Stielen befreit waren und die wenigen noch vorhandenen Stiele vor dem Abwägen entfernt wurden. Demnach spielen bei den Untersuchungen und Bestimmungen die Eigenschaften und Bestandteile der Kämme und Stiele überhaupt keine Rolle.

Das Volumengewicht der im Meßgefäß von 1 l abgewogenen Trockenbeeren betrug 742 g; daraus berechnet, nehmen 100 g Trockenbeeren den Raum von 134,8 ccm ein.

100 g Trockenbeeren enthielten 1. 208, 2. 188, 3. 148, 4. 188, im Mittel 183 Stück Beeren, daher ist das Gewicht einer Trockenbeere im Mittel 0,546 g.

Nach der Größe waren verhältnismäßig große, mittelgroße und kleine Beeren zu unterscheiden.

Die Kerne der Trockenbeeren waren in bezug auf ihre Größe und Verteilung sehr verschieden. Nach der Größe wurden sie in 7 Gruppen gereiht. Der große Unterschied zwischen diesen Gruppen ist aus folgenden Zahlen zu ersehen; es wogen je 10 Kerne:

Größe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Gewicht von 10 Kernen	0,0108	0,0328	0,0460	0,1222	0,1834	0,3104	0,5152 g

In 100 g Trockenbeeren war die Zahl der Kerne 319, von welchen 250 Stück groß und mittelgroß (Größe IV—VII) und 69 Stück klein (Größe I—III) waren.

Über die Verteilung der Kerne ist folgendes zu erwähnen: Unter 10 großen und 10 kleinen Trockenbeeren fanden sich: a) 9 einkernige, und zwar ent-

hielten 7 kleine Trockenbeeren je 1 großen Kern und 2 kleine Trockenbeeren je 1 kleinen Kern; b) 4 zweikernige und zwar enthielten 1 kleine Beere 1 großen Kern und 1 kleinen Kern, und 3 große Beeren je 2 große Kerne; c) 6 dreikernige und zwar enthielten 2 große Beeren je 3 mittelgroße Kerne, 2 große Beeren je 1 großen und 2 kleine Kerne, 1 große Beere 3 große Kerne und 1 große Beere 1 großen und 2 mittelgroße Kerne; d) vierkernig war eine große Beere mit 4 mittelgroßen Kernen.

Die Hülsen der Trockenbeeren. Das Gewicht der Hülsen, der Kerne und des den Trockenbeeren anhaftenden Sandes wurde bestimmt, indem eine abgewogene Menge Trockenbeeren zerquetscht — wobei für die Unversehrtheit der Kerne Vorsorge getroffen war — und sodann mit stets neuen Mengen kalten destillierten Wassers extrahiert wurde. Die Waschflüssigkeiten wurden filtriert und der zurückbleibende Rückstand, welcher keine wasserlöslichen Bestandteile mehr enthielt, wurde getrocknet und gewogen; sodann konnten aus dem mit Wasser aufgeschwemmten Rückstande die Kerne mit Hilfe einer Pinzette leicht entfernt werden. Das Zurückgebliebene enthielt nunmehr nur die Hülsen und die kleine Menge Sand, welcher an den Hülsen haftete; nach dem Trocknen bei 105° wurde die Menge festgestellt. Das ermittelte Gewicht, vermindert um jenes des Sandes, ergab das Gewicht der trockenen Hülsen. Nach Veraschung der Hülsen wurde die Asche gewogen und aus ihrem um das Gewicht des Sandes verminderten Gewichte, der Gehalt der Hülsen an Asche ermittelt. In den Aschen wurde der Gehalt an Phosphorsäure ermittelt. Außerdem wurde der prozentuale Gehalt der in den Hülsen enthaltenen Asche an Phosphorsäure berechnet.

Das Gewicht des den Trockenbeeren anhaftenden Sandes wurde bestimmt, indem eine abgewogene Menge der Beeren vorsichtig zerdrückt, mit Wasser ausgelaugt und filtriert, sodann der von den Kernen befreite Rückstand verbrannt und die Asche mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde. Der beim Filtrieren der salpetersauren Lösung auf dem Filter verbleibende ungelöste Rückstand wurde mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, samt Filter geglüht und gewogen. Das so ermittelte Gewicht vermindert um das Aschengewicht des Filters wurde als das Gewicht des Sandes betrachtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren folgende:

Probe No.	100 g Trockenbeeren enthielten:		in den sandfreien (?) Hülsen		
	trockene Hülsen (sandfrei)	Sand	Asche	Phosphorsäure (P_2O_5)	Phosphorsäure in % der Asche
I	6,0928 g	0,1582 g	0,2086 g	0,0260 g	12,45 %
II	7,0004 „	0,2296 „	0,2212 „	0,0360 „	20,41 „
III	6,0545 „	0,1520 „	0,3219 „	—	—
IV	7,0880 „	0,2020 „	0,3270 „	0,0330 „	10,22 „
Mittel	6,5589 g	0,1854 g	0,2697 g	0,0317 g	14,36 %

Die Kerne. Die ausgelesenen Kerne wurden bei 105° getrocknet und dann gewogen; sie wurden darauf verascht und darin die Phosphorsäure bestimmt, sowie der Prozentgehalt der Asche an Phosphorsäure ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende:

Probe No.	100 g Trockenbeeren enthielten:			
	Kerne (bei 105° getrocknet)	In den Kernen		
		Asche	Phosphorsäure (P_2O_5)	Phosphorsäure in % der Asche
I	8,5460 g	0,2110 g	0,0600 g	28,40 %
II	8,9470 „	—	—	—
III	8,1520 „	0,1850 „	0,0500 „	26,81 „
IV	8,7500 „	0,2080 „	0,0570 „	27,30 „
Mittel	8,5990 g	0,2010 g	0,0556 g	27,50 %

Der Most der Trockenbeeren. Als Mostgehalt der Trockenbeeren bezeichnen wir im vorliegenden Falle alles, was die Beeren außer Hülsen, Kernen, Sand und den im Inneren der Beeren vorhandenen pflanzlichen Fasern enthalten.

Der Extraktgehalt, worunter wir im vorliegenden Falle die Gesamtmenge der mit Wasser aus den Trockenbeeren lösbaren Stoffe verstehen, wurde in der Weise bestimmt, daß aus einer abgewogenen Menge Trockenbeeren, nach vorsichtigem Zerdrücken, die wasserlöslichen Stoffe vollständig extrahiert wurden und die so erhaltene wässerige Lösung bei 15° auf ein gewisses Volum genau aufgefüllt wurde. Aus der Dichte dieser Lösung wurde mit Hilfe der Zucker-Tabelle die Menge des Extraktes ermittelt. Ferner wurde auch der Wassergehalt besonders bestimmt.

Durch Zusammenstellung der ermittelten Werte der wichtigsten der bis jetzt angeführten Bestimmungen erhalten wir folgendes Bild über die Zusammensetzung der Trockenbeeren:

Probe No.	100 g Trockenbeeren enthielten:				
	Hülsen	Kerne	Sand	Wasser	Extrakt
I	6,0928 g	8,5460 g	0,1582 g	41,9700 g	43,3600 g
II	7,0004 „	8,9470 „	0,2296 „	40,8600 „	43,0500 „
III	6,0545 „	8,1520 „	0,1520 „	37,7300 „	46,9700 „
IV	7,0880 „	8,7500 „	0,2020 „	37,1300 „	46,2700 „
Mittel	6,5589 g	8,5790 g	0,1856 g	39,4225 g	44,9125 g

Bestimmung der Mostbestandteile.

Von extraktbildenden Bestandteilen wurden bestimmt: Gesamt-Zucker, Glykose, Fruktose, freie (Gesamt-)Säure, Gesamtweinsäure, freie Weinsäure, an alkalische Erden gebundene Weinsäure, Weinstein, flüchtige Säuren, Gerbsäure, in Weingeist und Äther lösliche Bestandteile, stickstoffhaltige Substanzen, Mineralstoffe, Phosphorsäure und außerdem die Polarisation.

Bei den einzelnen Bestimmungen wurde wie folgt verfahren:

1. Zur Gesamt-Zuckerbestimmung wurden die Trockenbeeren mit Wasser vollständig extrahiert, die so erhaltene Lösung entsprechend verdünnt und vorschriftsmäßig zubereitet. Die Bestimmung geschah in gewohnter Weise nach dem gewichtsanalytischen Verfahren der Invertzucker-Bestimmung.

Die Untersuchungen von Mach und Portele und auch die anderer Forscher stellten fest, daß der Saft der noch in der Entwickelung begriffenen Beeren Glykose enthält, später aber, in der Periode des Reifens immer mehr auch Fruktose im Safte nachzuweisen ist, obwohl einstweilen im letzteren noch die Glykose vorherrscht. Je mehr

aber die Frucht der Rebe dem Reifepunkte sich nähert, um so größer wird die Fruktosemenge, bis endlich bei der Reife die Beeren beide Zuckerarten in annähernd gleicher Menge enthalten. Da wir aber derartige Zuckergemische, welche Fruktose und Glykose in gleichen Mengen enthalten, Invertzucker nennen, können wir sagen, daß der Zucker der reifen Beeren aus Invertzucker besteht.

Später, wenn die Beeren überreif werden, findet sich in ihnen mehr Fruktose als Glykose.

Die Menge der im Moste enthaltenen Glykose und Fruktose wurde aus dem auf Invertzucker berechneten Gewichte des Gesamtzuckers und aus der Polarisation des Mostes berechnet. Zur Berechnung dient — falls die polarisierte Flüssigkeit eine Temperatur von 15° C hatte — folgende Formel: Fruktose $= \frac{0{,}525\,Z - \alpha^0}{1{,}48}$; worin Z die in 100 ccm der zur Bestimmung angewandten Lösung enthaltene Gesamt-(Invert-) Zuckermenge und α^0 die Polarisation (in Wild-Graden) der Lösung im 100 mm-Rohr bedeutet. Zur Polarisation ist eine 10%-ige Lösung zu verwenden. Glykose = Gesamt-Invertzucker minus Fruktose.

Die Mengen der in den Trockenbeeren enthaltenen Fruktose und Glykose wurden folgendermaßen ermittelt:

Je 30 g Trockenbeeren wurden mit wenig warmem Wasser übergossen, maceriert und darauf über Tüllleinwand ohne Verlust durchgepreßt. Die Extraktion wurde solange wiederholt, bis sich nichts mehr löste. Die Lösungen wurden zusammengegossen und bei 15° C auf 100 ccm aufgefüllt; nach dem Zusatz von Bleiessig und Natriumsulfat war die Verdünnung = 10 : 11. Die Polarisation wurde bei 15° C im 200 m-Rohr ausgeführt. Es wurde gefunden:

1. +4,8° Soleil-Ventzke, 2. +4,7° Soleil Ventzke, welche Werte auf die ursprüngliche Konzentration und Wild-Grade umgerechnet, sich folgendermaßen gestalten: 1. +1,83° W, 2. 1,79° W; daher betrug die Polarisation der in 100 g Trockenbeeren enthaltenen Substanzen auf 100 ccm gelöst und bei 15° C im 100 mm-Rohr bestimmt: 1. +3,15, 2. +2,985° W.

In einem aliquoten Teil derselben Lösungen wurde nach der gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methode der Zuckergehalt bestimmt und auf Invertzucker umgerechnet. — Nach diesen Bestimmungen wurden in 100 g Trockenbeeren 1. 26,72, 2. 27,07 g Invertzucker erhalten. Aus diesen Werten wurden mit Hilfe der obigen Formel die Fruktosemengen in 100 g Trockenbeeren zu: 1. 7,27, 2. 7,58, also im Mittel 7,425 g Fruktose berechnet.

Der Gesamt-(Invert-)Zuckergehalt vermindert um den Fruktosegehalt, liefert den Gehalt an Glykose. Demnach sind in 100 g Trockenbeeren enthalten: 1. 19,45, 2. 19,49 g im Mittel 19,47 g Glykose.

Berechnet man nun das prozentuale Verhältnis zwischen Gesamt-(Invert-)Zucker und Fruktose bezw. Glykose, so erhält man folgende Werte:

Der in 100 g Trockenbeeren enthaltene Gesamt-(Invert-)Zucker besteht aus: 1. 72,79, 2. 72,00, im Mittel 72,395% Glykose und aus 1. 27,21, 2. 28,00, im Mittel 27,605% Fruktose.

Demnach enthielten die Trockenbeeren beinahe 2½-mal soviel Glykose als Fruktose.

Dieses Ergebnis ist äußerst überraschend und war nach dem jetzigen Stand unserer diesbezüglichen Kenntnisse nicht zu erwarten, ja es ist sogar gerade das Entgegengesetzte von dem, was vorauszusehen war. Ich betone es gleich an dieser Stelle,

daß die Polarisation und die Zuckerbestimmungen, welche zur Berechnung des Fruktose- und Glykosegehaltes führten, nicht sofort nach der Weinlese, sondern erst etwa $7^1/_2$ Monate später ausgeführt wurden; während dieser Zeit waren aber die Beeren in einem gut schließenden, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Glasgefäß im Laboratorium aufbewahrt. — Woher es kommt, daß in den Trockenbeeren der Gehalt an Glykose den an Fruktose derart übertrifft, daß der wässerige Auszug der Trockenbeeren das polarisierte Licht sogar nach rechts dreht, darüber lassen sich verschiedene Vermutungen aufstellen.

Obschon die diesbezügliche Literatur zwei noch später zu erwähnende Angaben enthält, welche über ähnliche Ergebnisse bei Rosinen berichten, könnte man annehmen, daß die äußerst trockene und warme Witterung des Jahres 1904 hemmend auf die Entwickelung der Trockenbeeren oder richtiger gesagt, auf die Umwandlung der in den Trockenbeeren enthaltenen Glykose in Fruktose eingewirkt habe.

Auf jeden Fall ist dieses interessante Ergebnis eine Erscheinung, welche weiterer Untersuchungen bedarf zur Feststellung des Umstandes, ob die im Jahre 1904 gelesenen Tarczaler Trockenbeeren von außergewöhnlicher Zusammensetzung waren, oder ob ihre oben erwähnte Zusammensetzung infolge der Hegyaljaer Verhältnisse die normale ist, oder endlich, ob nicht das Lagern der Trockenbeeren während der $7^1/_2$ Monate bewirkte, daß der Zuckergehalt der Beeren einer abermaligen Umwandlung unterlag.

Hoffentlich werden die im Laufe des kommenden Herbstes auszuführenden Untersuchungen mehr Licht in die hier wirkenden Verhältnisse bringen, weshalb ich mich einstweilen weiterer Folgerungen enthalte. Nur will ich schon hier kurz auf den Umstand hinweisen, daß die Erkenntnis, daß es Trockenbeeren gibt, welche bedeutend mehr Glykose als Fruktose enthalten, eine Erklärung dafür abgibt, — was man bisher nicht gut erklären konnte, — daß manche sehr süßen Tokajer Ausbruchweine eine auffallend niedrige Polarisation nach links zeigten. Auf diese Umstände gedenke ich bei einer anderen Gelegenheit eingehender zurückzukommen.

2. Unter zuckerfreiem Extraktrest verstehen wir die Gesamtheit der Bestandteile des Traubensaftes, welche übrig bleiben, wenn wir von dem Gewicht des Extraktes das des Zuckers in Abzug bringen.

3. Die freie (Gesamt-)Säure wurde in der üblichen Weise durch Titration mit Alkalilauge bestimmt und auf Weinsäure berechnet.

4. Die Gesamtweinsäure wurde nach der Halenke-Möslinger'schen Methode bestimmt.

5. Freie Weinsäure konnte in vier Proben nicht nachgewiesen werden.

6. An alkalische Erden gebundene Weinsäure konnte ebenfalls in vier Proben nicht nachgewiesen werden.

Demnach enthalten die Trockenbeeren alle Weinsäure an Kali gebunden in Form von Weinstein.

7. Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren wurde folgendes Verfahren eingehalten: Eine abgewogene Menge der Trockenbeeren wurde mit Wasser mazeriert, bis die Hülsen zerrieben waren und aus der Masse die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf sofort überdestilliert; der Säuregehalt des Destillates wurde unter Verwendung von Phenolphtalein titrimetrisch mit Alkalilauge bestimmt.

Wie aus den in der Tabelle S. 682 aufgeführten Zahlen ersichtlich ist, sind zwischen den bei den einzelnen Versuchen ermittelten Essigsäuremengen große Abweichungen vorhanden, indem die gefundene größte Zahl die kleinste um das Fünffache übertrifft. Dies weist darauf hin, daß die einzelnen Trockenbeeren in bezug auf

den Gehalt an flüchtigen Säuren sehr verschieden sein können, und daß zwischen den Trockenbeeren sicherlich auch solche vorhanden sind, deren Aufarbeitung zwischen den guten Beeren für den werdenden Wein von beträchtlichem Nachteil ist.

8. Der Gehalt an Äpfelsäure wurde mittels Rechnung festgestellt. Aus dem Gesamtsäuregehalt wurde der auf Weinsäure umgerechnete Essigsäuregehalt und die Hälfte des im Weinstein enthaltenen Weinsäuregehaltes in Abzug gebracht. (Der Gehalt an Gerbsäure blieb unberücksichtigt.) Der ermittelte Rest wurde auf Äpfelsäure umgerechnet. Bei der Rechnung wurden die Mittelwerte verwendet.

9. Die Bestimmung der Gerbsäure geschah in der Weise, daß eine abgewogene Menge der Trockenbeeren mit verdünntem (10%-igem) Alkohol mazeriert wurde, bis die Hülsen zerrieben waren. Nach längerem Stehenlassen wurde die Lösung über ein Filter gegossen und der Rückstand abermals extrahiert. Dieses Verfahren wurde solange fortgesetzt, als noch etwas in Lösung ging. In den vereinigten Lösungen wurde die Gerbsäure mittels ammoniakalischer Zinksulfatlösung gefällt und bestimmt.

Wie aus den Zahlen der Tabelle (S. 682) ersichtlich ist, enthalten die Trockenbeeren nur sehr wenig lösliche Gerbsäure, welcher Umstand mit der Erfahrung in Einklang steht, daß in den Beeren in der Periode der Überreife der Gehalt an Gerbsäure abnimmt.

10. Als zucker- und säurefreier Extraktrest wird die Gesamtheit jener Stoffe bezeichnet, welche übrig bleibt, wenn man von dem Gewichte des Extraktes das Gewicht des Zuckers und der auf Weinsäure berechneten Gesamtsäure in Abzug bringt. Dieser Extraktrest des Mostes besteht aus verschiedenen mehr oder weniger bekannten Stoffen. Hierher gehören die im Moste enthaltenen Eiweißstoffe und andere stickstoffhaltige Bestandteile, der Inosit, sonstige organische und ferner die anorganischen Stoffe; dazu kommt noch eine Reihe von Stoffen, welche zwar wenig oder gar nicht bekannt sind, welche aber ohne Zweifel eine wichtige Rolle in den Beeren, wie in dem Moste und Weine spielen. Zu diesen Stoffen gehören auch jene Bestandteile, welcher der Traube, dem Moste und nachher dem Weine — unbeachtet des Zuckers, der Säuren und der bei der Gärung entstandenen Stoffe — den eigenartigen, charakteristischen Geschmack und das Aroma verleihen. Sicherlich ist es auch diesen Stoffen zuzuschreiben, daß gleich starke und gleich saure Weine im Geschmack und Aroma große Unterschiede aufweisen. Der größte Teil dieser Stoffe gelangt aus dem Moste in den Wein, wodurch seine Glattheit und sein voller Geschmack erhöht werden, sodaß wir berechtigt sind, die Menge dieser Stoffe in gewisser Beziehung als Maß der Feinheit des Mostes und des Weines zu betrachten. Wie es aus den Zahlen der Tabelle S. 682 ersichtlich ist, ist die Menge der in den Trockenbeeren enthaltenen Stoffe dieser Art viermal so groß, als jene der in den gewöhnlichen reifen Beeren enthaltenen. Auch ergaben diese Zahlen, daß die einzelnen Trockenbeeren in dieser Hinsicht beträchtlich von einander abweichen können.

11. In Äther-Alkohol lösliche Stoffe. Ich machte schon früher die Erfahrung, daß der gewöhnliche Most in Äther-Alkohol lösliche Stoffe enthält, Körper, die sich demnach in dieser Beziehung wie Glycerin verhalten. Es war zu erwarten, daß die Trockenbeeren auch solche Bestandteile enthalten. Zu ihrer Bestimmung wurde der wässerige Auszug der Trockenbeeren genau so behandelt, wie wenn man darin den Glyceringehalt bestimmen will und wie dies bei der Untersuchung süßer Weine in Deutschland üblich ist. Die Kenntnis des Gehaltes an solchen Stoffen war deshalb von Interesse, weil sie die Erfahrungsregel erklärt, daß bei der Untersuchung Tokajer Weine — auch Jungweine — meistenteils ein auffallend hoher Glycerinwert ermittelt wird. Es ist auch von jeher bekannt, daß bei der Bestimmung des Glyceringehaltes

der Weine die als Glycerin zur Wägung gelangenden Stoffe nicht reines Glycerin sind. Die bei der Untersuchung der Tokajer Weine als Glycerin gewogenen Stoffe enthalten naturgemäß alle diese aus dem Moste in den Wein gelangenden Bestandteile. Die gefundenen Werte sind in der unten stehenden Tabelle verzeichnet.

12. Stickstoff-Substanzen. Außer den eigentlichen Eiweißkörpern sind in den Weinbeeren noch andere stickstoffhaltige Verbindungen vorhanden, die aber noch wenig bekant sind. Der Gesamt-Stickstoffgehalt nach Kjeldahl wurde in 5 g der ganzen Trockenbeeren nach der Vergärung des Zuckers bestimmt, außerdem in dem wasserlöslichen Teil, in den Hülsen und in den Kernen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Bestandteile	100 g Trockenbeeren enthalten g							
	Stickstoff				Stickstoff-Substanz (Stickstoff × 6,25)			
	Probe I	Probe II	Probe III	Mittel	Probe I	Probe II	Probe III	Mittel
Im ganzen	0,5178	0,5424	0,5843	0,5482	3,2370	3,3900	3,6530	3,4260
In den Hülsen . . .	0,1377	0,1691	—	0,1534	0,8604	1,0570	—	0,9587
In den Kernen . . .	0,1900	—	—	0,1900	1,1810	—	—	1,1810
Im Most	0,1301	—	—	0,1301	0,8130	—	—	0,8130

13. Die Bestimmung der Asche geschah durch Eindampfen des wässerigen Auszuges der Trockenbeeren. Der Rückstand wurde verkohlt, die Kohle mit heißem Wasser ausgezogen und weiter in der üblichen Weise verfahren. In der Asche wurde die Phosphorsäure bestimmt.

Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse.

Die nach den vorstehend geschilderten Verfahren ausgeführten einzelnen Bestimmungen der Mostbestandteile lieferten folgende Ergebnisse für 100 g Trockenbeeren:

Bestandteile	Einzelbestimmungen in verschiedenen Beeren						Mittel
	I	II	III	IV	V	VI	
Gesamtzucker (= Invertzucker) . . .	35,18	28,77	33,28	30,64	26,72	27,07	30,28
Glykose	—	—	—	—	19,45	19,49	19,47
Fruktose	—	—	—	—	7,27	7,58	7,425
Vom Gesamt-Zucker (Invertzucker): Glykose % . .	—	—	—	—	72,79	72,00	72,395
Vom Gesamt-Zucker (Invertzucker): Fruktose % . .	—	—	—	—	27,21	28,00	27,605
Zuckerfreier Extraktrest	8,18	14,28	13,69	15,63	—	—	12,945
Freie (Gesamt-) Säure (= Weinsäure) .	1,550	1,550	1,700	1,825	—	—	1,658
Gesamt-Weinsäure	1,290	1,560	1,540	—	—	—	1,460
Freie Weinsäure	0	0	0	0	—	—	0
An alkal. Erden gebundene Weinsäure	0	0	0	0	—	—	0
Weinstein	1,620	1,950	1,930	—	—	—	1,830
Flüchtige Säuren (= Essigsäure) . .	0,017	0,029	0,042	0,018	0,045	0,090	0,040
Äpfelsäure (berechnet)	—	—	—	—	—	—	0,784
Gerbsäure	0,019	0,021	—	—	—	—	0,020
Zucker- und säurefreier Extraktrest .	6,67	12,73	11,99	13,80	—	—	11,29
In Äther-Alkohol lösliche Stoffe . . .	1,38	2,46	2,88	—	—	—	2,24
Stickstoff	0,1301	—	—	—	—	—	0,1301
entsprechend Stickstoff-Substanz . .	0,8130	—	—	—	—	—	0,8130
Mineralstoffe (Asche)	0,98	0,95	1,22	1,33		—	1,12
Phosphorsäure (P_2O_5)	—	—	0,113	0,096		—	0,105

In der nachfolgender Tabelle sind ferner die Mittelwerte der Bestandteile der untersuchten Tokajer Trockenbeeren in übersichtlicher Weise zusammengestellt und zwar sowohl für 100 g Trockenbeeren wie für 100 g und 100 ccm Most der Trockenbeeren.

Hierbei wurde der Mostgehalt der Trockenbenbeeren wie folgt berechnet:

Der Gesamtwassergehalt der Trockenbeeren wurde in gleichem Verhältnis auf Hülsen, Kerne und Most verteilt. Wenn man nun das Gewicht des Sandes, der wasserhaltigen Hülsen und Kerne vom Gewicht der Trockenbeeren in Abzug bringt, so erhält man mit annähender Genauigkeit das Gewicht des eigentlichen Mostes, welches demnach in 100 g Trockenbeeren 78,55 g beträgt. Zur Berechnung der in 100 ccm Most enthaltenen Bestandteile wurde sein spezifisches Gewicht mit 1,2751 angenommen.

No.	Bestandteile	100 g Trockenbeeren enthalten g	100 g Most der Trockenbeeren enthalten g	100 ccm Most der Trockenbeeren enthalten g
1	Hülsen (wasserhaltig)	9,06	—	—
2	Sand	0,19	-	--
3	Kerne (wasserhaltig)	12,20	—	--
4	Wasser (im Moste)	33,40	42,52	54,23
5	Extrakt	45,15	57,48	73,28
6	Gesamt- (Invert-) Zucker	30,28	38,55	49,15
7	Glykose	21,92	27,90	35,58
8	Fruktose	8,36	10,64	13,57
9	Zuckerfreier Extraktrest	14,87	18,93	24,12
10	Freie (Gesamt-) Säure (= Weinsäure)	1,66	2,11	2,69
11	Freie Weinsäure	0	0	0
12	Weinstein	1,83	2,33	2,97
13	An alkalische Erden gebundene Weinsäure	0	0	0
14	Gesamt-Weinsäure	1,46	1,86	2,37
15	Äpfelsäure	0,78	0,99	1,26
16	Flüchtige Säuren (= Essigsäure)	0,04	0,05	0,06
17	Nichtflüchtige Säuren (= Weinsäure)	1,61	2,05	2,61
18	Zucker- und säurefreier Extraktrest	13,20	16,80	21,42
19	Gerbsäure	0,020	0,025	0,032
20	In Äther-Alkohol lösliche Bestandteile	2,24	2,85	3,63
21	Gesamt-Stickstoff	0,58	—	- -
22	Gesamt-Stickstoff-Substanz	3,43	—	—
23	Im wasserlöslichen Anteil: Stickstoff	0,13	0,16	0,20
24	Im wasserlöslichen Anteil: Stickstoff-Substanz	0,81	1,03	1,31
25	In den Hülsen: Stickstoff	0,15		- -
26	In den Hülsen: Stickstoff-Substanz	0,96	-	—
27	In den Kernen: Stickstoff	0,19	--	---
28	In den Kernen: Stickstoff-Substanz	1,18	- -	—
29	Asche der Hülsen	0,21	—	---
30	Asche der Kerne	0,20	-	—
31	Asche des Extraktes	1,12	1,55	1,98
32	Gesamt-Asche	1,536	--	—
33	Phosphorsäure (P_2O_5) in den Hülsen	0,032	—	—
34	Phosphorsäure (P_2O_5) in den Kernen	0,056	--	
35	Phosphorsäure (P_2O_5) im Extrakt	0,103	0,131	0,167
36	Gesamt-Phosphorsäure (P_2O_5)	0,191	--	—

Vergleich zwischen den Tokajer Trockenbeeren und Rosinen.

Da die Nachahmungen der Tokajer Ausbruchweine gewöhnlich unter Verwendung von Cibeben oder Rosinen bereitet werden, ist es von Interesse, die Zusammensetzung dieser Surrogate näher zu betrachten.

Die Literatur enthält hierüber besonders zwei ausführlichere Arbeiten von K. Portele und A. Bornträger[1]).

Die Untersuchungen K. Portele's[1]) beziehen sich auf sechs Sorten von Rosinen und zwar: Sultaninen, Malaga, Samos schwarz, Samos weiß, Elemi und Zante.

Anläßlich dieser Untersuchungen erwähnt E. Mach, daß von den untersuchten Rosinenarten die Zante die kleinsten Kerne hat und daß diese 1. freie Weinsäure enthielt und 2. an freier (Gesamt-) Säure am reichsten war, welche beiden Umstände darauf deuten, daß die Beeren, aus welchen die Rosinen bereitet wurden, noch im unreifen Zustand von den Reben gelesen wurden. Auch findet er es auffallend, daß die Rosinen verhältnismäßig wenig Äpfelsäure enthalten, welchen Umstand er damit zu erklären sucht, daß diese Säure beim Überreifen und nachher beim Lagern, zufolge ihrer Oxydation aus der Rosine mehr und mehr verschwindet.

Vergleichen wir nun hiermit die Untersuchungsergebnisse dieser Rosinenarten mit jenen der Tokajer Trockenbeeren, so ergibt sich folgendes:

1. Viel kleiner als die Tokajer Trockenbeeren sind die Zante-Rosinen, kleiner die Sultaninen und die weißen Samos-Rosinen, annähernd gleich groß die schwarzen Samos-Rosinen und größer die Malaga- und Elemi-Rosinen.
2. 100 g der Tokajer Trockenbeeren enthalten bedeutend mehr Kerne als die gleiche Menge der Rosinenarten. Auch sind die Kerne jener, im Mittel genommen, um Vieles schwerer.
3. Die Rosinenarten sind ungefähr doppelt so stark eingetrocknet, als die der Tokajer Trockenbeeren, weshalb jene auch doppelt so viel Extrakt enthalten als letztere.
4. Da der Zuckergehalt mit der Extraktmenge im Zusammenhang steht, ist in den Rosinenarten auch der Zuckergehalt doppelt so hoch, als in den Trockenbeeren. Das prozentuale Verhältnis der beiden Zuckerarten in den Rosinen sowie der Gehalt an zuckerfreiem Extraktrest stellen sich wie folgt:

	Sultaninen	Malaga	Samos, schwarz	Samos, weiß	Elemi	Zante	Mittel
Glykose	45,42	44,95	47,43	44,84	42,05	41,56	44,37
Fruktose	54,58	55,05	52,57	55,16	57,95	58,44	55,63
Zuckerfr. Extraktrest	13,1	11,9	19,2	18,6	15,7	14,8	15,55

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß bei den Rosinen die größere Hälfte des Gesamtzuckers Fruktose ist.

Vergleichen wir ferner die Zahlen für den zuckerfreien Extraktrest mit den bei der Untersuchung der Tokajer Trockenbeeren gefundenen Werten und ziehen in Betracht, daß die Trockenbeeren nur halb so stark eingetrocknet sind als die Rosinen, so ergibt sich, daß in den Tokajer Trockenbeeren — gleichstarke Eintrocknung vorausgesetzt wie in den Rosinen — mehr zuckerfreier Extrakt enthalten ist, als in den meisten Rosinenarten. Einen ungefähr gleich hohen Gehalt an zuckerfreiem Extraktrest wie die Tokajer Trokenbeeren enthalten die Samos-Rosinen.

[1]) Weinlaube 1880, 515.

5. Was den Gehalt an freier (Gesamt-) Säure betrifft, so finden wir, daß in allen diesen Rosinenarten ohne Ausnahme weniger freie Säure enthalten ist, als in den Tokajer Trockenbeeren. Rechnet man die Säuregehalte bei den Rosinen und den Tokajer Trockenbeeren auf gleichen Wassergehalt um, so kommen auf 100 g Trockenbeeren ungefähr 2 g freie (Gesamt-) Säure gegenüber 1,48 g in den Rosinen. Wenn wir ferner die auf 100 g Zucker kommende Menge der freien Säure in den Trockenbeeren einerseits und den Rosinenarten andererseits berechnen, so ergibt sich, daß a) in den schwarzen Samos-Rosinen, welche die geringste Menge freie Säure enthalten, auf 100 g Zucker 1,61 g freie Säure kommen, b) in den Zante-Rosinen, welche die größte Menge freie Säure enthalten, dagegen auf 100 g Zucker 3,96 g freie Säure entfallen. Legen wir bei den Tokajer Trockenbeeren die Mittelwerte zugrunde, so finden wir, daß auf 100 g Zucker 5,19 g freie Säure kommen.
6. Mit Ausnahme der Zante-Rosinen rührt in den Rosinenarten die freie (Gesamt-) Säure größtenteils von Weinsäure her und enthalten sie nur wenig Äpfelsäure. Dagegen enthalten 100 g Trockenbeeren, ein gleich starkes Eintrocknen der Trockenbeeren vorausgesetzt, etwa 1 g Äpfelsäure.

Die geringe Menge der in den Rosinenarten enthaltenen freien (Gesamt-) Säure und der Äpfelsäure mag es verursachen, daß — wenigstens nach unserem Geschmack — die mit solchen Rosinen bereiteten Weine zu weich und fade sind und kein feines Bukett besitzen.

A. Bornträger[1]) bemerkt zu seinen Untersuchungen, daß von den untersuchten 29 Rosinenarten nur die spanischen und italienischen durch einfaches Eintrocknen an der Sonne bereitet werden, während die anderen behufs rascheren Eintrocknens vorerst in heiße Aschenlauge getaucht werden. An den spanischen und italienischen Rosinen sowie den Korinthen war der natürliche Reif, d. i. der wachsartige Überzug der Beeren, noch vorhanden, bei den anderen dagegen fehlte er. Außerdem waren die Hülsen der erstgenannten unverletzt und ohne Risse, während die meisten Beeren der letzteren verletzt und demzufolge klebrig waren. Die in Jerusalem in Verkehr gebrachten Rosinen werden ebenfalls erst in heiße Aschenlauge getaucht, sodann aber noch mit Olivenöl übergossen und nachher an der Sonne getrocknet. Nach M. Montani ist dieses Verfahren in Asien und Griechenland allgemein üblich, woraus sich der ölige Geschmack dieser Rosinen erklärt.

Bezüglich der in diesen Rosinen erthaltenen Zuckerarten geht aus Bornträger's Untersuchungen hervor, daß er in 21 Arten beinahe vollständigen Invertzucker, in 5 Arten Rosinen und 2 Arten Korinthen ein wenig mehr Fruktose als Glykose und endlich in 3 Arten Rosinen mehr Glykose als Fruktose vorfand. In einem Muster war sogar bedeutend mehr Glykose als Fruktose vorhanden. Ein ähnliches Ergebnis erhielt Bornträger bereits bei der Untersuchung von Zibibbo-Auszügen.

Bornträger enwähnt ferner noch, daß Mach[2]) in Malaga-Rosinen, welche bereits mehr als ein Jahr lagerten, mehr Glykose als Fruktose fand. Mach folgert daraus, daß beim längeren Lagern das Verhältnis der Zuckerarten in den Beeren

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 259.
[2]) Annalen der Önologie 1876, 5, 421.

wieder dasselbe wird, wie es im Invertzucker ist, und die Glykose sogar ins Übergewicht gelangen kann; ähnliches fand auch bereits Dubrunfaut[1]).

Die von Bornträger untersuchten Rosinen waren ebenfalls doppelt so stark eingetrocknet als unsere Tokajer Trockenbeeren. Ein gleichstarkes Eintrocknen vorausgesetzt, würden die Tokajer Trockenbeeren bedeutend mehr freie (Gesamt-) Säure enthalten, als die Rosinenarten nach den Untersuchungen Bornträgers.

[1]) Compt. rendus 1849, **29**, 51.

Ei-Konserven.

Von

Alois Arnost, k. k. Assistent.

Mitteilung aus der k. k. Allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Czernowitz (Vorstand: Hofrat Dr. Rich. Přibram).

Das Bestreben, wertvolle und unentbehrliche Nahrungsmittel in konzentrierter und haltbarer Form darzustellen, hat die Industrie veranlaßt, eine Reihe wichtiger Nahrungsmittel unter geeigneten Bedingungen zu trocknen und im gepulverten Zustande in den Verkehr zu bringen, wie dieses beispielsweise bei den Fleisch- und Milchpulvern der Fall ist. Gegen die Verwendung derartiger Präparate ist vom Standpunkte des Lebensmittel-Chemikers nichts einzuwenden, ja sie bezeichnen in vielen Fällen einen wirklichen Fortschritt auf dem Gebiete der Lebensmittel-Industrie Es muß jedoch die Forderung gestellt werden, daß derartige Präparate nicht nur aus einwandfreien Rohmaterialien hergestellt werden, sondern daß sie auch frei von gesundheitsschädlichen Bestandteilen und fremden minderwertigen Zusätzen sowie Konservierungsmitteln sind. Endlich wird man mit Recht verlangen, daß sie unter der richtigen Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden. Nirgends ist der Käufer so sehr der Gefahr der Täuschung ausgesetzt, wie bei derartigen Erzeugnissen. Zu den Nahrungsmitteln, die besonders dem Verderben unterliegen und deren Transport immerhin mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, gehören in hervorragendem Maße die Eier. Es erscheint daher begreiflich, daß die Nahrungsmittel-Industrie auch dieses Nahrungsmittel in getrocknete Form überzuführen bemüht ist und in der Tat gibt es bereits mehrere Fabriken, die sich mit der Erzeugung von Eikonserven befassen.

Im Handel unterscheidet man mehrere Produkte, die je nach der Gewinnung ein verschiedenes Aussehen zeigen. Die Konserven sind zum Teil dickflüssig, mit Kochsalz konserviert und kommen in dieser Form hauptsächlich aus Rußland und China in den Verkehr.

Andere Präparate sind teigartig oder grobpulverig und ebenfalls mit Kochsalz, hauptsächlich aber mit Borsäure oder Salicylsäure konserviert. Diese Konserven dienen entweder für technische Zwecke oder sie werden in der Teigwarenfabrikation an Stelle von frischen Eiern verwendet.

In einzelnen Fällen werden Ei-Konserven auch direkt als Nahrungsmittel, bezw. als Ersatz für frische Eier zur Bereitung von Nahrungsmitteln in den

Verkehr gebracht. So berichten A. L. Winton und A. W. Ogden[1]) über ein von der Star Egg and Gold Storage Co. in St. Louis angeblich aus frischen Eiern hergestelltes Präparat, welches unter der Bezeichnung „Puregg" in den Handel gebracht wird. Dasselbe enthielt 7,42 % Wasser, 3,56 % Asche, 46,38 % Stickstoff-Substanz und 35,6 % Fett; es war mit Teerfarbstoff gefärbt und mit Salicylsäure konserviert. Die Zusammensetzung dieses Präparates entsprach tatsächlich der Trockensubstanz von Eiern und zwar ein Pfund desselben etwa 32 Hühnereiern von Durchschnittsgröße, während nach den Angaben des Fabrikanten ein Pfund des „Puregg" in 2 Liter Wasser gelöst 48 Eiern entsprechen sollte. Albert Leach[2]) berichtet gleichfalls über verschiedene in Amerika vorkommende Eierpräparate. Dieselben stellen entweder getrocknete Eisubstanz dar, oder es handelt sich um minderwertige Gemenge, welche zumeist aus etwas Eisubstanz, Kochsalz, Stärke und Farbstoff bestanden. Einzelne Proben enthielten über 70 % Stärke.

Vielfach werden auch Eier-Ersatzmittel in den Handel gebracht, welche nichts anderes darstellen als mit Teerfarbstoff gefärbte Stärke, die mit verschiedenen Backpulvern vermischt ist. Ich hatte kürzlich Gelegenheit ein unter dem Namen „Pacific" in den Handel gebrachtes „Trockeneiermehl-Präparat aus Hühnereiern" einer Budapester Firma zu untersuchen, welches in der Tagespresse angepriesen wird.

In diesen Anpreisungen wird ausdrücklich hervorgehoben, daß 100 g des Präparates etwa 160 Eidottern ersetzen. Ein Packet von 100 g kostet 2 Kr 40 h, sodaß nach den Angaben des Fabrikanten 0,63 g des Präparates einem Eidotter entsprechen müßten.

Es ist leicht begreiflich, daß die sparsame Hausfrau, auf die Richtigkeit der Angaben bauend, gerne das Präparat kauft und dies umsomehr, als seine Anwendung eine sehr bequeme ist. Das Präparat gelangt in Packungen von 4 g zum Preise von 10 h, von 25 g zu 60 h, von 50 g zu 120 h und von 100 g zum Preise von 2 Kr 40 h in den Handel.

Das Eiermehl stellt ein grobes, nicht gleichmäßig gemischtes Pulver von dottergelber Farbe dar, fühlt sich fettig an und schmeckt nicht unangenehm, kuchenartig.

Die Analyse ergab:

Wasser	5,63 %	Stärke (aus der Differenz berechn.)	etwa 8 %
Stickstoff-Substanz	25,60 „	Asche	6,06 %
Fett (Petrolätherauszug)	36,87 „	Kochsalz	4,61 %
Lecithinphosphorsäure	1,1732 %	Teerfarbstoff (Tropäolin)	vorhanden
Zucker	16,80 %	Konservierungsmittel	nicht nachweisbar

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen kann man annehmen, daß das Trockeneiermehl-Präparat „Pacific" etwa aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist:

Eidotter-Trockensubstanz	62,96 %
Kochsalz	4,61 „
Zucker	16,80 „
Weizenmehl	8,00 „
Feuchtigkeit	5,63 „

und geringen Mengen Tropäolin.

[1]) Diese Zeitschrift 1902, 5, 664.

[2]) Food inspection and analysis by Albert E. Leach, S. B., New York: John Wiley & sons und London: Chapman & Hall, Limited 1904, S. 209.

Der Gehalt an Eiersubstanz ist somit ein recht niedriger. Auf ein Paket von 100 g Inhalt kommen tatsächlich nur etwa 8 Eidotter, während, wie bereits oben erwähnt wurde, sowohl in den Anpreisungen als auch in dem dem Präparate beigelegten Prospekte 100 g des Präparates einen Ersatz für etwa 160 Eidotter bieten sollen.

Diese Angaben stehen somit im grellen Widerspruche mit der wirklichen Zusammensetzung und sind auf Täuschungen des Käufers berechnet. Im besten Falle entspricht möglicherweise die Färbekraft des Präparates derjenigen von 160 Eidottern d. h. Teigwaren, welche man mit „Pacific“ erzeugt, werden so intensiv gelb gefärbt, daß ein größerer Gehalt an Eisubstanz vorgetäuscht werden kann.

Der Zusatz von Eidotter zu den verschiedenen Nahrungsmitteln hat jedoch weniger den Zweck eine Färbung zu erzielen, sondern er soll vielmehr den Gehalt an wertvollen Eibestandteilen d. h. den Nährwert des betreffenden Nahrungsmittels erhöhen. Jedenfalls ist das Präparat ein viel zu teueres Färbemittel und kann derselbe Erfolg im Haushalte durch etwas Safran viel billiger erzielt werden. Für den gewerbsmäßigen Erzeuger von Nahrungsmitteln kann die Verwendung dieses Präparates von höchst unliebsamen Folgen begleitet sein, weil damit hergestellte Waren, welchen durch die künstliche Färbung der Schein einer besseren Beschaffenheit gegeben wird, unter Umständen als „verfälscht“ beanstandet werden müssen.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert und **T. E. Thorpe:** Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1905, **38**, 7—13.) — Der Ausschuß veröffentlicht den Bericht über die Arbeiten des Jahres 1904 und die auf Grund der Arbeiten für das Jahr 1905 gültige Tabelle der Atomgewichte. Von den in letzter Zeit ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen werden kurz besprochen die Arbeiten über Beryllium, Indium, Jod, Stickstoff, Rubidium, Samarium und Thorium. Der Ausschuß empfiehlt Änderungen nur bei Indium, Jod, Rubidium und Samarium im Sinne der Arbeiten vorzunehmen, bei den anderen genannten Elementen jedoch neuere Untersuchungen abzuwarten. Da die Frage, ob Sauerstoff = 16 oder Wasserstoff = 1 als Norm der Atomgewichte anzunehmen sei, noch nicht endgültig erledigt ist, so hat die Kommission einstweilen noch 2 Tabellen veröffentlicht, jedoch in einem Rundschreiben die große internationale Kommission ersucht, zu dieser Frage Stellung zu nehmen und zu entscheiden, ob künftighin wieder zwei Tabellen veröffentlicht werden sollen. Auch in bezug auf die Nomenklatur und Symbole von Beryllium (Glucinium) und Niobium (Columbium) soll Einigung angestrebt werden. (Mittlererweile hat die Abstimmung der großen Kommission stattgefunden; vergl. das nachfolgende Referat). *J. Mayrhofer.*

H. Landolt, W. Ostwald und **O. Wallach:** Sechster Bericht der Kommission für Festsetzung der Atomgewichte. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1905, **38**, 13—22.) — Die Atomgewichtskommission der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht ein an die Mitglieder der großen Atomgewichtskommission gerichtetes Rundschreiben, in welchem sie den Wunsch ausspricht, es möge als Basis der Atomgewichte O = 16 angenommen und entgegen der bisherigen

Übung der engeren Kommission (vergl. vorstehendes Referat) nur eine Atomgewichtstabelle herausgegeben werden. Gegen die Herausgabe zweier Tabellen wurde von verschiedenen Seiten Einspruch erhoben, deshalb wird der bereits erwähnte Antrag gestellt: Die engere Atomgewichtskommission wird ersucht, vom künftigen Jahre an a) nur eine Atomgewichtstabelle herauszugeben, b) als solche die auf O = 16 bezogene zu wählen. Zur Begründung wird angeführt, daß dieser Antrag dem Beschluß der Kommission vom Jahre 1900 entspreche; ferner wird darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der Atomgewichte immer zunächst in bezug auf den Sauerstoff vorgenommen wurde und die auf H = 1 bezogenen Zahlen durch Umrechnung daraus abgeleitet worden seien. Die neueren Arbeiten von Raleigh haben außerdem bewiesen, daß diese Umrechnung nicht gesichert ist, da das unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bestehende Dichtenverhältnis von O : H = 16 : 1,0076 für große Verdünnungen in 16 : 1,0088 übergeht. In bezug auf H = 1 wird O = 15,86 und die hierauf berechneten Atomgewichte werden alle um 0,13 % niedriger als die bisher für O = 15,88 abgeleiteten. Die alte Unsicherheit wird dadurch nicht beseitigt und die mit großer Sorgfalt in bezug auf Sauerstoff bestimmten Atomgewichte werden durch die zweifelhafte Umrechnung auf H = 1 nur ihrer Genauigkeit beraubt. Auch die vielfach aus didaktischen Gründen ausgesprochene Bevorzugung der Basis H = 1 kann die Zweckmäßigkeit der Sauerstoffbasis O = 16 nicht erschüttern. Was die Frage anbelangt, ob beide Tabellen nebeneinander zu veröffentlichen seien, so kann die Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft der Motivierung der engeren Kommission nur insoferne zustimmen, als die Annahme der einen oder der anderen Tabelle bei der zurzeit noch herrschenden Meinungsverschiedenheit nicht erzwungen werden könne, durch das Bestehen zweier Tabellen werden aber zweifellos Mißstände geschaffen, die auf alle Fälle beseitigt werden müssen. Dieses Rundschreiben wurde am 30. Juni an die Mitglieder versandt, am 31. Oktober die Abstimmung geschlossen und der engeren internationalen Kommission das Ergebnis derselben mitgeteilt. Von 59 Mitgliedern der großen Kommission haben sich 39 an der Abstimmung beteiligt, und zwar 32 Stimmen für alleinige Ausgabe der Tabelle auf Grund von O = 16, 2 Stimmen für alleinige Ausgabe der Tabelle auf Grund von H = 1 und 5 Stimmen für gleichzeitige Ausgabe beider Tabellen. Es ist demnach durch diese Abstimmung die Frage erledigt und es ist zu hoffen, daß diese Entscheidung allseits als eine maßgebende betrachtet werde. *J. Mayrhofer.*

M. Dennstedt: Vereinfachte Elementaranalyse, Schnellmethode. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 52—54.) — Verf. ist es in Gemeinschaft mit Haßler und Klünder gelungen, die von ihm vereinfachte Elementaranalyse (Otto Meißner's Verlag Hamburg) nicht nur in eine Schnellmethode umzuwandeln, sondern auch einige Übelstände zu beseitigen, sodaß es nun auch gelingt, den Schwefelkohlenstoff zu verbrennen, der sich bisher noch jeder Methode widersetzt hatte. Was die Beschleunigung der Verbrennung anbelangt, so kann dies nur durch Verstärkung des Gasstromes geschehen, diese ist aber abhängig davon, ob die Absorptionsvorrichtungen für Wasser, Kohlensäure und für die Oxyde des Schwefels und Stickstoffs u. s. w. einem verstärkten Gasstrom gewachsen sind. Die Versuche ergaben, daß dies bis zu einem Gasstrom von 100 ccm in der Minute der Fall ist, vorausgesetzt, daß an Stelle des feinpulverigen Bleihyperoxyds große Stücke angewendet wurden, die den Querschnitt des Rohres möglichst ausfüllen. Hierdurch wird allerdings vielmehr von diesem teueren Präparat gebraucht und auch das Ausschütteln erschwert. Verf. verwendet daher zum Teil als Ersatz mit Bleisuperoxyd überzogenen Quarz. An Stelle der gewöhnlichen Porzellanschiffchen von etwa 8 cm Länge treten weite, das Rohr möglichst ausfüllende Schiffchen mit halbkreisförmigem Querschnitt und etwa 15 cm Länge, deren Vorderwand abgeschnitten ist, um den Verbrennungsgasen den Zutritt zum Bleihyperoxyd zu er-

leichtern. Da eine einfache Verstärkung des Sauerstoffstromes die Regulierung der Verbrennung erschweren oder unmöglich machen würde, so muß der Sauerstoffstrom für die Verbrennung von dem für die Vergasung getrennt werden. Es kann dies wie gezeigt wird, auf mancherlei Weise geschehen. Die zu verbrennende Substanz wird nicht unmittelbar in das etwa 17—18 mm weite Verbrennungsrohr eingebracht, sondern in ein zweites, etwas engeres Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 14 bis 15 mm äußerer Weite, das vorne offen, rückwärts zu einer Kapillare ausgezogen ist, die durch den Stopfen des Verbrennungsrohres hindurchgeht und mittels Schwefelsäurezählers mit der Sauerstoffquelle verbunden ist. Das vorne offene Ende des Rohres reicht bis an den Platinquarz. In dieses Rohr tritt also der mit Quetschhahn zu regelnde Vergasungsstrom ein, während der Verbrennungs-Sauerstoffstrom durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens eingeleitet und in den Raum zwischen den beiden Glasröhren zu dem Platinasbest gelangen kann. Der innere Sauerstoffstrom kann bis 5 ccm in der Minute betragen, die Verbrennung ist in 15—20 Minuten beendet. Diese doppelte Sauerstoffzuleitung kann aber auch umgangen werden, indem die Kapillare des Rohres noch innerhalb des Verbrennungsrohres endet, sodaß der zur Substanz gelangende Sauerstoff nur durch diese offene Kapillare eintreten kann, wodurch bei schwer verbrennlichen bezw. solchen Substanzen, die sich beim Erhitzen unter starker Kohlenabscheidung zersetzen, sehr gute Erfolge erzielt werden. Für die große Anzahl leicht verbrennbarer Körper ist aber selbst diese Kapillare überflüssig; man kann dieselben ohne weiters im hinten verschlossenen Rohr verbrennen. Das vorbereitete Rohr wird mit den Absorptionsapparaten versehen, der Platinquarz zum Glühen erhitzt und nach dem Einsetzen des hinteren Stopfens auf dichten Schluß geprüft. Sodann wird die zu verbrennende Substanz im Schiffchen oder Glaskügelchen bis an das geschlossene Ende des inneren Rohres gebracht, einige Stückchen gewöhnlichen ausgeglühten porösen Quarzes und einige Stückchen Platinquarzes vorgelegt und das nun beschickte Rohr rasch in das Verbrennungsrohr eingeschoben. Nachdem dasselbe verschlossen ist, wird ein lebhafter Sauerstoffstrom durch das Rohr geschickt und dieses selbst vorsichtig von hinten erhitzt. Die Zersetzungsgase verbrennen an der Öffnung des inneren Rohres, wobei dafür zu sorgen ist, daß diese Flamme stets klein bleibt. Die Verbrennung ist gewöhnlich in 15—20 Minuten beendet. Der im Innern des inneren Rohres abgeschiedene Kohlenstoff läßt sich merkwürdigerweise mit wenigen Ausnahmen in kurzer Zeit verbrennen, wenn man das Rohr vom Platinquarz nach rückwärts mit dem ganz geöffneten Vergasungsbrenner und zu Hilfe genommenen Brenner unter dem Platinquarz allmählich von vorne nach hinten bei aufgesetzten Dächern durchglüht. Bei Steinkohle, Eiweiß, Zucker und dergl. nimmt die vollständige Verbrennung lange Zeit in Anspruch. Diese Substanzen werden daher zweckmäßig nicht im geschlossenen, sondern im mit der offenen Kapillare versehenen Rohr verbrannt. *J. Mayrhofer.*

F. v. Konek: Über elektrische Elementaranalyse. (Chem.-Ztg. 1904, 28, 1126—1127.) — Verf. beschreibt den elektrischen Verbrennungsofen von Heraeus, mit welchem er bisher zufriedenstellende Resultate erzielt hat. Da Verf. den Apparat hauptsächlich in die Kohlenanalyse einzuführen beabsichtigt, wendet er gleichzeitig das Bleisuperoxyd-Luftbad von Kopfer-Dennstedt an und kann er auf Grund seiner fahrungen das von ihm ausführlich beschriebene Verfahren nur bestens empfehlen.
J. Mayrhofer.

V. Castellana: Eine Methode zum Nachweis von Stickstoff in organischen Substanzen. (Gaz. chim. Ital. 1904, **34**, II, 357—360.) — Beim Erhitzen einer organischen stickstoffhaltigen Substanz in inniger Mischung mit Natrium- oder Kaliumkarbonat und Magnesiumpulver wird nach Clemens Winkler Alkali frei und das entsprechende Cyanid gebildet. Auf diese Weise kann man nach Verf. besser als nach der Methode von Lassaigne, der Kalium- bezw. Natrium-

metall benutzt, den Stickstoff in einer organischen Substanz jedweden Charakters nachweisen. Man erhitzt wenige mg der stickstoffhaltigen Substanz auf dem Platinblech, im Porzellantiegel oder im Reagenzglas einige Minuten, wobei die Reaktion nicht bloß an der Oberfläche, wie bei Anwendung von Kalium- oder Natriummetall, sondern in der ganzen Masse vor sich geht. Bei flüssigen oder flüchtigen Substanzen kann man einige Tropfen der Flüssigkeit auf das bereits in Reaktion befindliche Gemisch von Karbonat und Magnesiumpulver tropfen lassen. Man kann auch das Karbonat damit tränken oder mischen, dann mit Magnesiumpulver bezw. auch noch mit gleichen Teilen Stanniol ersetzen oder schließlich auch ein inniges Gemisch von Karbonat, Magnesiumpulver und Stanniol mit der stickstoffhaltigen Substanz überschichten. — Auch als Vorlesungsversuch kann diese abgeänderte Lassaigne'sche Reaktion dienen, besonders wenn man zum Karbonat-Magnesium-Gemisch Stanniol fügt. Löst man nach eingetretener Reaktion den Rückstand in Wasser, so kann man im Filtrat in der üblichen Weise Schwefel, Phosphor und Halogene nachweisen.

W. Roth.

Ch. Flamand und **B. Prager:** Analyse von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindung nach der Kjeldahl'schen Methode. — (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1905, **38**, 559—560.) — Bekanntlich läßt sich der Stickstoff mancher Stickstoffverbindungen wie Azo- und Nitroverbindungen nicht direkt nach dem Kjeldahl'schen Verfahren bestimmen, wohl aber nach einer reduzierenden Vorbehandlung, für welche Krüger 1894 ein bequemes Verfahren angegeben hat. Verff. haben in ähnlicher Weise arbeitend stets gute Resultate erhalten mit Azo- Azoxy- und Hydrazonverbindungen, nicht aber mit Phenylhydrazin, Benzolphenylhydrazin und Formazilverbindungen. Wahrscheinlich findet bei den beiden letztgenannten Verbindungen eine Abspaltung von Phenylhydrazin statt, dessen große Beständigkeit gegenüber Reduktionsmitteln bekannt ist. Zur Ausführung der Analyse löst man in einem langhalsigen Kjeldahl-Kolben von 50 ccm Inhalt 0,15—0,2 g Substanz in Alkohol und erhitzt mit 0,5—1 g Zinkstaub und 2—5 ccm konzentrierte Salzsäure (Dichte 1,19) bis zur Entfärbung, welche meist nach einigen Minuten erfolgt. Darauf fügt man 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 g krystallisiertes Kupfersulfat hinzu und erhitzt bis zum Beginn der Entwickelung weißer Dämpfe, versetzt alsdann mit etwa 6 g gepulvertem Kaliumsulfat und erhitzt bis die Flüssigkeit klar und hellgrün geworden ist, wozu meist $^1/_4$-stündiges Kochen genügt. Die Weiterbearbeitung erfolgt in bekannter Weise. Beleganalysen ergeben sehr gute Resultate. Verff. bemerken noch in Übereinstimmung mit anderen Autoren, daß in einzelnen Fällen auch die Dumas-Methode versagen kann.

J. Mayrhofer.

Nicolas und **Deland:** Über einen Apparat zur Stickstoffbestimmung. (Annal. chim. analyt. 1905, **10**, 7—8.) — Verff. bringen an dem von Porscher und Brisac (**Z.** 1904, **7**, 282) angegebenen Apparat zur Zersetzung von Ammoniaksalzen mit Natriumhypobromit einige Verbesserungen an, indem sie das auf das Zersetzungsgefäß aufgesteckte, komplizierte und zerbrechliche Mittelstück, welches das Nachfüllen neuer Zersetzungsflüssigkeit während des Versuches gestattet, durch eine einfachere Vorrichtung ersetzen, welcher die schon erwähnten Nachteile nicht anhaften. Das Zersetzungsgefäß ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, die eine Öffnung ist mit einem mit Glashahn versehenen, nach außen abgeschlossenen Gefäß für die Zersetzungsflüssigkeit mittels Schlauch in Verbindung. Dieses Gefäß besitzt einen seitlichen Ansatz, durch welchen es mit einem T-Rohr, dessen zweiter Schenkel mit dem Gasmesserrohr und dessen dritter Schenkel mit der zweiten Öffnung des Zersetzungsgefäßes verbunden ist, in Verbindung steht. Nachfüllen von Zersetzungsflüssigkeit in das Zersetzungsgefäß veranlaßt daher keine Volumveränderungen im Innern des Apparates, da alle Teile unter sich in Verbindung stehen und von der äußeren Luft abgeschlossen sind.

J. Mayrhofer.

E. Reiss: Eine neue Methode der quantitativen Eiweißbestimmung, (Arch. experim. Pathol. und Pharmak. 1904, **51**, 18—29.) — Zur Bestimmung des Eiweißes für klinische Zwecke empfiehlt Verf. die Bestimmung des Brechungskoeffizienten vorzunehmen, der bei tierischen Flüssigkeiten hauptsächlich vom Eiweißgehalt abhängig ist. Der vom Verf. verwendete Apparat ist das von der Firma Karl Zeiß hergestellte Eintauchrefraktometer nach Pulfrich. Der große Vorteil des Apparates besteht darin, daß ein einziger Tropfen genügt, um bei genauer Temperaturregulierung den Brechungskoeffizienten der betreffenden Flüssigkeit zu bestimmen. Die Untersuchung des Blutserums gestaltet sich dann folgendermaßen: Durch Einstich in die Fingerbeere oder Ohrläppchen wird Blut in eine dünne Glaskapillare angesaugt. Die Kapillare wird beiderseits mit festweichem Paraffin oder Wachs verschlossen und in aufrechter Stellung aufbewahrt, bis sich das Serum gut abgesondert hat (1/2 bis 12 Stunden). Dann wird das Röhrchen abgebrochen, der Kruorfaden herausgezogen und ein Tropfen Serum zwischen die beiden Prismen des Apparates gebracht. Die Ablesung des Brechungsexponenten erfolgt bei einer Temperatur von 17,5° C, die mit Hilfe eines konstanten Wasserstroms und Gasflamme eingestellt wird. Die klinische Verwendung des Verfahrens war bisher daran gescheitert, daß die Lichtbrechung von 1 % Eiweiß noch nicht genau bekannt war. Verf. hat nun durch Versuche feststellen können, daß der Brechungskoeffizient für 1 % Serumeiweiß 0,00172, für die Nichteiweißkörper des Serums 0,00277 beträgt. Mit Hilfe dieser Zahlen läßt sich der Eiweißgehalt des Blutserums aus dem Brechungskoeffizienten berechnen. Der Salzgehalt des Blutserums ist äußerst konstant, die anderen Bestandteile, wie Fette, Lecithin, pathologische Produkte oder gar künstlich in die Blutbahn eingebrachte Stoffe, sind in so geringen Mengen vorhanden, daß ihre quantitative oder qualitative Veränderung nicht in Betracht kommt. Man braucht deshalb nur vom Brechungskoeffizienten des Serums den Anteil der Nichteiweißkörper = 0,00277 und den Brechungsindex des destillierten Wassers = 1,33320 abzuziehen und den Rest durch 0,00172 zu dividieren, um den Prozentgehalt des Eiweißes zu erfahren. Der Brechungskoeffizient muß stets ausgerechnet werden und darf nie in Skalenteilen des Apparates ausgedrückt werden, denn ein Teilstrich entspricht an den verschiedeuen Stellen der Skala einem verschieden großen Werte des Brechungsexponenten. Verf. fand nach diesem Verfahren, daß der normale Eiweißgehalt des menschlichen Blutserums 7,5 bis 9 % beträgt. Er stellt in Aussicht, die Methode für die Eiweißbestimmung im Harn auszuarbeiten und demnächst zu veröffentlichen. *Max Müller.*

B. Bardach: Das Vortäuschen von Eiweißspuren durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei der Klärung trüber Körperflüssigkeiten. (Zeitschr. analyt. Chem. 1904, **43**, 554—557.) Die Ferrocyankaliumreaktion kann unter Umständen zu Täuschungen Veranlassung geben, da auch andere als Eiweißkörper mit dem Ferrocyankalium reagieren. Unter anderem erwähnt Verf. die Tatsache, daß das Filtrat von den nach Devots (Zeitschr. physiolog. Chem. 1891, **15**, 465) mit konzentrierter Ammonsulfatlösung gefällten Eiweißkörpern fast stets mit Ferrocyankalium eine positive Reaktion ergibt, während alle anderen Eiweißreaktionen ausblieben. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem Ammonsalz gelegen, denn selbst die reinsten Ammonsalze des Handels geben diese Reaktion. Es ist daher ein Kontrollversuch mit der reinen Ammonsulfatlösung für sich jedesmal anzustellen. Ähnliche Erscheinungen treten übrigens auch bei den mit Kochsalz und Natriumsulfat ausgeführten Abscheidungen und bei den öfter filtrierten oder mit verschiedenen Klärmitteln behandelten Harnen auf. So kann der geringe Eisengehalt der Kieselgur oder des benutzten Filtrierpapiers zu Täuschungen Veranlassung geben. Verf. verwirft daher Kieselgur vollständig und empfiehlt, da die auf nassem Wege bereitete Kieselsäure nicht genügendes Klärvermögen besitzt, die Verwendung eisenfreien Filtrierpapiers. *J. Mayrhofer.*

J. Effront: Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Amiden I. Mitteilung. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1904, **37**, 4290—4295.) — Verf. versucht die Bedingungen des quantitativen Verlaufs der Reaktion zwischen Ammoniak und Amiden mit Hypochloriten festzustellen. Er findet 1. daß alkalische Hypochloritlösungen unter Abschluß von Licht und Luft etwa 30 Stunden ohne Chlorverlust zu erleiden aufbewahrt werden können; 2. daß der durch Einwirkung des Chlorits auf Amide, Imide, Nitrilbasen und Amidosäuren veranlaßte Verlust an bleichendem Chlor proportional dem Gewicht der angewandten organischen Substanz ist; 3. daß die Ammoniumbasen bei gewöhnlicher Temperatur auf Hypochlorit nicht einwirken. Durch titrimetrische Ermittelung des verbrauchten Chlors mittels arseniger Säure können daher genauere Resultate als auf gasometrischem Wege erhalten werden. Das Verfahren ist folgendes: In einer Flasche von 50 ccm Inhalt bringt man 20 ccm einer etwa 1,5—2⁰/₀ Chlor enthaltenden Chlorkalklösung, 20 ccm Normallauge und 1—5 ccm einer 1⁰/₀-igen Lösung der zu untersuchenden Substanz, füllt die Flasche mit destilliertem Wasser voll und bewahrt dieselbe geschlossen 12—15 Stunden im Dunkeln auf. Nach beendeter Einwirkung wird zunächst das nicht verbrauchte Chlorit mit Arseniger Säure und der Überschuß der letzteren mit Jod zurückgemessen. Auf diese Weise wurden für je 1 g Substanz folgende Chlorzahlen erhalten: Ammoniak (NH_3) 6,55, Schwefelsaures Hydrazin ($NH_2 . NH_2 . SO_4H_2$) 3,4, Harnstoff 1,77, so daß für jede Verbindung der Reduktionswert festgestellt werden kann, worüber Verf. noch berichten wird. Mitgeteilte Bestimmungen des Ammoniaks ergeben die Genauigkeit dieses Verfahrens. Proteinstoffe besitzen einen sehr hohen Reduktionswert und es ist auffallend, daß der Reduktionswert der nativen Eiweißkörper konstant und größer ist als der gleichfalls konstante Wert der auf irgend eine Weise hydrolysierten Proteinstoffe. Diese Methode eignet sich daher ganz besonders zur Verwendung bei der Wasseranalyse. Je 1 Liter zu untersuchendes und destilliertes Wasser werden mit 20 ccm Normallauge, 20 ccm Chlorkalklösung von der erwähnten Konzentration versetzt und 2—3 Stunden stehen gelassen, sodann das Chlor zurücktitriert. Ein kleiner aber unbedeutender Fehler wird durch Bildung von Chlorstickstoff veranlaßt. Da bei Wasseruntersuchungen auch auf das Vorkommen von Proteinstoffen Rücksicht genommen werden muß und nach diesem Verfahren bei Anwendung von 1 Liter noch $^1/_{10}$ mg derselben nachweisbar ist, so ist bei der Ammoniakbestimmung darauf zu achten, daß ammoniakhaltiges Wasser, mit einer kleinen Menge Natriumkarbonat versetzt, beim Abdampfen sämtliches Ammoniak verliert; die zurückbleibende Flüssigkeit wirkt nicht reduzierend, wenn Proteinsubstanzen fehlen. Die in Brunnen- und Flußwasser vorkommenden Eiweißstoffe sind nur selten in Form nativer Proteide vorhanden; bei ihrer Berechnung ist daher die niedrige Zahl angewandt worden. Bei der Analyse ist noch zu berücksichtigen, daß die Wirkung der Proteinstoffe auf die Chlorkalklösung eine langsame ist, daher eine 14—16-stündige Einwirkung stattfinden muß. Nach dem vom Verf. eingehaltenen Verfahren, nach welchem eine Arsenige Säure-Lösung angewendet wird, die im Liter 4,585 g As_2O_3 und 13 g Natriumkarbonat enthält, entspricht 1 ccm dieser Lösung: 0,5 mg Ammoniak, 0,4117 mg Ammoniakstickstoff, 0,21503 mg Proteinstickstoff (Verdauungsprodukte) und 0,17618 mg Stickstoff in nativen Eiweißkörpern.

J. Mayrhofer.

Julian L. Baker und **W. D. Dick:** Der Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen von Maltose bei Gegenwart von Glykose. (Analyst 1905, **30**, 79—85.) — Bei der Nachprüfung der zur Bestimmung geringer Maltosemengen bei Gegenwart von Glykose von L. Grimbert (**Z.** 1904, **7**, 35) angegebenen Methode fanden Verff., daß die von genanntem Autor vorgeschlagene Entfernung der Nebenprodukte bei der Osazonreaktion mit Hilfe von Benzol keine befriedigenden Ergebnisse liefert, weil das unreine Maltosazon in letzterem löslich ist. Eine geringe Menge kalter 5⁰/₀-iger wässeriger Acetonlösung beseitigt alle Verun-

reinigungen ohne eine erhebliche Menge des Maltosazons zu lösen. Mittels der Osazonreaktion allein konnten nur Mengen von 15 % Maltose in Mischungen mit Glykose mit Sicherheit nachgewiesen werden. Versuche, geringe Maltosemengen in Gegenwart von Glykose durch ihre Überführung im Osazon und Trennung des Maltosazons durch Lösung in 20 %-igem Aceton zu bestimmen, waren erfolglos. Geringe Mengen Maltose in Mischung mit Glykose können dagegen mit genügender Genauigkeit durch Ermittelung des Reduktionsvermögens vor und nach der Inversion unter besonderen Bedingungen bestimmt werden. Um festzustellen, ob der Unterschied im Reduktionsvermögen auf Maltose zurückzuführen ist, wird die Lösung des Zuckergemisches mit Saccharomyces Marxianus vergoren. Eine Erhöhung des spezifischen Drehungsvermögens und eine Abnahme des Reduktionsvermögens ist ein Beweis für die Gegenwart von Maltose. Zur Bestätigung wird die Lösung nach der Vergärung in das Maltosazon übergeführt, und dieses mit Hilfe von Mikroskop und Schmelzpunkt identifiziert. Falls Dextrine von hohem Molekulargewicht in der zu untersuchenden Lösung zugegen sind, müssen sie vor der Inversion und Vergärung entfernt werden, was durch wiederholte Ausfällungen mit Alkohol oder Alkohol und Aceton geschieht.

C. A. Neufeld.

J. Pieraerts: Optische Bestimmung der Mischungen von Glykose und Saccharose. (Annal. Pharm. 1904, Oktober, Sonderabdruck.) — Verf. legt seiner Methode folgende Rechnungsmethode zugrunde: α und α' seien Polarisationswerte vor und nach Inversion, $\alpha - \alpha'$ die Differenz beider Ablesungen, x und y die in 100 ccm Lösung enthaltenen Gramm Saccharose und Glykose, 66,5°, 52,74°, —20,02° die spezifische Drehung $\left(\alpha_D^{20°}\right)$ der Saccharose, der Glykose und des Invertzuckers. Aus den beiden Gleichungen:

$$2 \cdot \frac{66,5}{100} x + 2 \cdot \frac{52,74}{100} y = \alpha \quad \Big| \quad -2 \cdot \frac{20,02}{95} x + 2 \cdot \frac{52,74}{100} y = \alpha'$$

berechnet sich:

$$x = 0,5709615 \, (\alpha - \alpha') \quad | \quad y = 0,948047 \, \alpha - 0,71992665 \, (\alpha - \alpha')$$

Verf. macht noch auf den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers aufmerksam und gibt Korrekturen für Temperaturen zwischen 16 und 25° C.

J. Mayrhofer.

L. Lindet: Über die gleichzeitige Bestimmung von Saccharose, Glykose und Fruktose. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904/05, **22**, 574—577.) — Verf. führt aus, daß der Fehler, der nach Remy (**Z.** 1904, **8**, 556) bei der Bestimmung der Saccharose neben Invertzucker unter Benutzung der Clerget'schen Formel gemacht wird, praktisch vernachlässigt werden kann und schlägt ein Verfahren vor, das er schon vor Jahren bei der Bestimmung von Saccharose, Glykose und Fruktose in Rübenblättern angewendet hat. Zunächst wird der reduzierende Zucker vor und nach der Inversion und damit die ursprünglich vorhandene Menge Saccharose und reduzierenden Zuckers bestimmt. Aus der Polarisation vor der Inversion und dem Gewicht des ursprünglich vorhandenen reduzierenden Zuckers wird dann die Drehung des letzteren (unter der Annahme, daß das Reduktionsvermögen der Glykose und das der Fruktose die gleichen sind) berechnet. Um nun aus dem Drehungsvermögen des Invertzuckergemisches dessen Glykose-Gehalt zu finden, bediente man sich eines Koordinatensystems: die Abszisse trägt die Grade +52,5 bis —89,1, die Ordinate die Zahlen 0 bis 100. Die Verbindungslinie von —89,1 zu 100 ergibt alsdann die Zahl für die Menge der in 100 g reduzierenden Zuckers enthaltenen Glykose; diese Zahl ist 0, wenn das Drehungsvermögen der reduzierenden Zucker —89,1° ist, sie ist 100, wenn das Drehungsvermögen +52,5° beträgt.

G. Sonntag.

A. Wöhlk: Über eine neue Reaktion auf Milchzucker (und Maltose). (Zeitschr. analyt. Chem. 1904, **43**, 670—679.) — Veranlaßt durch Barfoed's Lehrbuch „Qualitative Analyse der organischen Verbindungen" prüft. Verf. das Verhalten verschiedener alkalisch reagierender Körper, besonders der löslichen Basen (Ammoniak, Alkalihydroxyd) zu Milchzucker und anderen Kohlenhydraten. Er findet. daß außer Maltose nur Milchzucker mit wässerigem Ammoniak erwärmt eine beständige krapprote Farbe gibt, während mit Glykose, hydrolysierter Maltose, löslicher Stärke, hydrolysierter Stärke, rohem und hydrolysiertem Handelsdextrin, reiner Galaktose, hydrolysiertem Milchzucker, reiner Fruktose, hydrolysiertem Rohrzucker und Raffinose, Sorbinose, Xylose, Arabinose, gewöhnlichem und hydrolysiertem Gummi arabicum farblose oder hellgelb bis gelbbraun gefärbte Lösungen erhalten werden. Die Ausführung der Reaktion ist folgende: 0,7—0,5 g Milchzucker werden in einem schmalen Reagenzglase in 10 ccm 10%-igem Ammoniak gelöst, in ein Dampfbad oder Wasserbad, das eben zu kochen aufgehört hat, gestellt, so daß das Ammoniak verdampft, ohne daß die Flüssigkeit zum Kochen kommt. Nach 15—20 Minuten tritt eine eigentümliche rote (krapprote) Farbe auf, ähnlich der, die eine mit Resorzin-Salzsäure gekochte Saccharoselösung annimmt. Die Reaktion wird von Luft und Licht nicht beeinflußt. Mit Hilfe derselben läßt sich Milchzucker in Gemischen mit anderen Kohlehydraten, falls derselbe nicht in zu geringen Mengen vorhanden ist, nachweisen. Kalium-, Natrium- und Calciumacetat, Alkalitartrate, Natriumoxalat und Dinatriumphosphat stören die Reaktion nicht, wohl aber Natriumnitrat, Ammoniumoxalat, Ammoniumsulfat und -chlorid. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, in solchen Fällen den Milchzucker aus solchen Gemischen zuerst zu isolieren. *J. Mayrhofer.*

H. Nové: Über die Gegenwart von Glykose in Tanninlösungen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 325—326.) — Eine gesättigte alkoholische Tanninlösung stört die optische Drehung einer Zuckerlösung, zu deren Klärung sie benutzt wird, anfangs nicht; wird sie aber lange aufbewahrt, so beobachtet man endlich eine Wirkung, die ihre Ursache in einer von der gewöhnlichen Gallussäurespaltung verschiedenen Fermentation hat. Es ist die Gegenwart von Glykosiden im Tannin anzunehmen, die in der Kälte durch Oxydation gespalten werden. Die Anwendung von gesättigten Tanninlösungen zur Klärung von Zuckerlösungen kann daher Fehler verursachen und ist zu verwerfen. Über die Untersuchung der fortschreitenden Veränderungen wässeriger oder schwacher alkoholischer Tanninlösungen stellt Verf. weitere Mitteilungen in Aussicht. *G. Sonntag.*

E. Pinoff: Studien über die Tollens'sche Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion auf Pentosen. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 766—771.) — Die beim Erwärmen der Pentosen enthaltenden Flüssigkeit mit Salzsäure und Phloroglucin entstehende kirschrote Flüssigkeit zeigt im Spektrum einen starken Absorptionsstreifen zwischen D und E rechts von der Natriumlinie. Um den Ort dieser Streifung genauer festzulegen, versuchte Verf. ein photographisches Bild des Spektrums zu erlangen und da die Photographie eine sehr lange Belichtungszeit erforderte, mußte ein Mittel gesucht werden, die Reaktion auf lange Zeit haltbar zu machen. Dies gelang, indem die Reaktion in alkoholischer Lösung ausgeführt und der Lösung Äther zugesetzt wurde. Bei den photographischen Versuchen, wurde nun außer dem Pentosenstreifen rechts von der Natriumlinie noch ein zweiter links von ihr im roten Teile und ein dritter Streifen im Blau entdeckt. Die weiteren Versuche ergaben, daß je nach den angewandten Mengen Pentose, Phloroglucin und Salzsäure 1, 2 oder 3 Absorptionsstreifen nebeneinander entstehen. Den drei Streifen entsprechen höchstwahrscheinlich drei Verbindungen, denn man kann drei Lösungen herstellen, von denen jede nur einen der drei Streifen zeigt. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die andere Streifen zeigenden Lösungen in solche über, die allein den Streifen in gelb, den Pentosenstreifen, besitzen. *G. Sonntag.*

A. Boidin: Autoklav zur Bestimmung der Stärke. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, **22**, 324—325.) — Der zum Aufschließen benutzte Autoklav besteht aus Bronze oder Stahl von 4 cm Durchmesser und 10 cm Höhe, der obere Rand ist umgebogen. Der Deckel wird durch einen kräftigen Bügel festgehalten und durch ein dünnes Blatt Papier abgedichtet. Im Innern ist ein Cylinder aus Kupfer angebracht, der als Hammer und Rührer dient. Der Autoklav wird in folgender Weise benutzt: 30 g gequetschter Mais und 60 g Wasser werden eingefüllt, die Luft durch Kohlensäure verdrängt, der Deckel geschlossen, heftig umgerührt. Dann setzt man den Apparat in ein auf 135—150° erwärmtes Glycerin- oder Ölbad und bewegt nach je 5 bis 6 Minuten kräftig den Rührer bis der Hammer auf den Boden des Autoklaven aufstößt. Nach 15 bis 20 Minuten ist das Aufschließen beendet. In dem Apparat können auch ganze Körner verarbeitet werden. Ein Zusatz von sehr wenig Salzsäure genügt, um eine auch in der Kälte flüssig bleibende Masse zu erhalten, die ohne vorherige Neutralisation durch Diastase sehr schnell verzuckert wird. Dieser Autoklav kann zweckmäßig auch als Ersatz der Lintner'schen Druckfläschchen dienen, sowie zum Verrühren von Pilzkulturen und zur Gewinnung von sehr feinem Mehl ohne daß sich der Feuchtigkeitsgehalt ändert. *G. Sonntag.*

G. Guérin: Farbenreaktionen, die den Alkoholen (außer Methyl- und Äthylalkohol) sowie Verbindungen mit alkoholischer Funktion oder einer Hydroxylgruppe zukommen. (Journ. Pharm. Chim. 1905, [6], **21**, 14—17). — Die Reaktionen werden erhalten, wenn man 1 ccm Alkohol mit 5—6 Tropfen einer gesättigten Furfurollösung mischt und eine gleiche Menge Schwefelsäure zusetzt. Ist die Verbindung fest, so löst man sie in konz. Schwefelsäure oder in Äthylalkohol. Nachstehende Färbungen werden erhalten: n-Propylalkohol dunkelviolett; sekundärer Propylalkohol rötlich-violett; Isobutylalkohol blauviolett; Methyläthylkarbinol violett; Gärungsamylalkohol violett; Caprylalkohol (Oktanol 2) rötlichviolett; Glykol bläulichrot, Propylglykol bläulichpurpurrot, dann schnell bräunlich; Glycerin rötlichviolett; Allylalkohol unter Zersetzung rötlichbraun; Menthol in Äthylalkohol blau; Mannit in schwefelsaurer Lösung grünlichbraun, in Alkohol violettbraun; Glykose in schwefelsaurer Lösung violettbraun, in Alkohol ebenso; Laktose in Schwefelsäure bräunlich, in Alkohol ebenso; Äpfelsäure in Alkohol violettbraun; Weinsäure in Alkohol violettbräunlich; Citronensäure in Alkohol rötlichviolett; Milchsäure rötlichviolett; Cholesterin in Alkohol blau (sehr empfindlich); Phenol in Alkohol rötlichviolett; Thymol in Alkohol violett; Guajakol ebenso; Orcin in Alkokol blau; Hydrochinon in Alkohol dunkelblau; Brenzkatechin in Alkohol dunkelviolett; Resorcin in Alkohol violett; Phloroglucin ebenso; Pyrogallol in Alkohol rötlichviolett.
G. Sonntag.

E. Fleurent: Über die Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. Paris 1905, **33**, 101—103). — Die vom Verf. angewendete Methode beruht auf der Zerstörung der organischen Substanz durch Salpeter- und Schwefelsäure. 10 bis 20 g werden in einem 300 ccm Kolben mit 50 bis 100 ccm rauchender Salpetersäure übergossen und vorsichtig erhitzt, dann bei 110—120° zur Trockne gedampft, mit Schwefelsäure und 1 g Quecksilber nach dem Kjeldahl'schen Verfahren verbrannt. Endlich wird verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und nach Zusatz von Chlorammonium mittels Magnesiamischung gefällt.
G. Sonntag.

E. Baroni: Leichte Methode, um nachzuweisen, ob das Glas von Gefäßen neutral ist. (Giorn. Farm. Chim. 1904, **53**, 481—482.) — Zur Prüfung von Gefäßen auf Neutralität unterwirft Verf. in denselben eingeschmolzene neutrale Lösungen von 1 oder 2 %-igem Morphinchlorhydrat, 0,5 %-igem Strychninnitrat oder 1 %-igem Sublimat etwa eine halbe Stunde im Autoklaven bei 112° einem

Dampfdruck. Ist das Glas neutral, so bleiben alle drei Lösungen unverändert, andernfalls — auch wenn die Alkalität des Glases so gering war, daß z. B. 100 qcm Glas an Wasser in 8 Tagen bei 18° nur 0,005 bezw. in 3 Stunden bei 80° 0,011 mg Natriumoxyd abgaben — veränderten sich die Lösungen. Bei Verwendung der Morphinchlorhydratlösung trat Braunfärbung der Lösung unter Abscheidung von Morphinkryställchen an den Gefäßwandungen ein; aus der Strychninnitratlösung schied sich ebenfalls krystallinisches Strychnin ab und aus der Sublimatlösung bilden sich gelbe, rote oder braune Oxyde, die sich schließlich zu einem in der Flüssigkeit schwimmenden braunen Niederschlage vereinigen. *W. Roth.*

Rufus Gaunt: Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes wässeriger Lösungen durch den Gefrierpunkt. (Zeitschr. analyt. Chem. 1905, **44**, 106 bis 108). — Verf. wiederholt die Versuche von Raoult und Arrhenius, welche die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Konzentration verdünnter Alkoholwassergemische von 0—6 % festgestellt hatten, um zu prüfen, ob dieses Verfahren nicht zu einer bequemen quantitativen Methode ausgearbeitet werden könne. Die Gefrierpunktserniedrigung ist tatsächlich bis zu 7 % proportional dem Alkoholgehalt; bis zu diesem Grenzwert kann mittels des Beckmann'schen Apparates nach den üblichen Vorschriften (Ostwald und Luther: Physik.-chem. Messungen, Leipzig 1902 und Beckmann: Zeitschr. f. physikal. Chem. 1903, **44**, 183) eine Alkoholbestimmung mit einer Genauigkeit bis 0,025 % in etwa 5 Minuten ausgeführt werden. *J. Mayrhofer.*

C. Neuberg: Methylphenylhydrazinreaktion der Fruktose. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 4616—4618.)

E. Baum: Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 1172; vgl. auch 1271.)

F. Heurich: Über einen automatisch wirkenden Apparat, mittels dessen man ein Gasgemisch rasch und sehr vollständig von Stickstoff befreien kann. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, **17**, 1755—1757.)

Bode: Kohlensäurebestimmung nach vereinfachter Methode (Differenzwägung). (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 704—705.)

Eier.

Léo Vignon und **Louis Meunier:** Über die analytischen Konstanten des Eigelbs der Gerberei und über eine offizielle Analysenmethode desselben. (Kollegium 1904, 325—332 u. 335—337.) — Hühnereigelb enthält im Mittel 51 % Wasser und 32,5 % Fett mit einer Jodzahl 52,01; das Fett weist 2,33 % Phosphorsäure und 0,2 % (?) Unverseifbares auf. Enteneigelb enthält 44,87 % Wasser, 38,87 % Fett mit einer Jodzahl 37,36 und 1,91 % Phosphorsäure und 2,7 % Unverseifbarem. Dieses letztere bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 138—140°. Bei der Fettbestimmung im Eigelb bevorzugen Verff. Chloroform, da dieses besser als Petroläther extrahiert, das Lecithin vollständig löst, ferner ein einheitlicher Körper ist, nicht entflammt und schnell verdampft werden kann. Zur Charakterisierung des Fettes genügt die Bestimmung der Jodzahl, des Unverseifbaren und des Gehaltes an Phosphorsäure; die Bestimmung der Verseifungszahl und des Refraktionsindex erübrigt sich. Eine Verfälschung mit Pflanzenölen verrät sich durch Erhöhung der Jodzahl und Abnahme des Phosphorgehaltes; bei Gegenwart von tierischem Fett, Wollfett und auch Mineralöl wird außerdem der Gehalt des Fettes an Unverseifbarem gesteigert sein. Verff. geben noch einen ausführlichen Analysengang zur Untersuchung von käuflichem Eigelb an. *W. Roth.*

Karl Dieterich: Trockenes Hühnereiweiß. (Helfenberger Annalen 1904, 17, 36.) — Die Untersuchung von 11 Proben trockenen Hühnereiweißes ergab, daß der Wassergehalt von 9,91—16,2, der Aschengehalt von 3,41—5,6 und der wasserunlösliche Rückstand von 2,92—6 % schwankte. Die Mehrzahl der Sorten war für die Herstellung von Eisenalbuminatlösungen unbrauchbar und es unterliegt keinem Zweifel, daß die abnorme Hitze des Sommers 1904 auf die Beschaffenheit des Eiweißes von Einfluß gewesen ist. *C. Mai.*

H. Kreis: Eier-Crême-Puder. (Bericht des kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt 1904, 17.) — Ein so bezeichnetes Präparat bestand aus einem Gemisch von Maisdextrin und Gelatine, das mit Vanillin parfümiert und mit Dimethylanilinazobenzol gefärbt war. *C. Mai.*

A. Beythien: Genuine-Eigelb-Safran. (Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Dresden 1904, 20.) — Eine zum Gelbfärben von Backwerk, d. h. also zur Eierersparnis bestimmte Flüssigkeit, sogenannte Zwiebackessenz, war eine Lösung von 11 g Kochsalz und 5 g Tropäolin in 1/4 l Wasser; Preis 3,5—6 M, Wert 5—10 Pfg. *C. Mai.*

Kaffee, Kakao, Thee.

F. Filsinger: Zur Beurteilung des unter Anwendung von Alkalikarbonaten aufgeschlossenen Kakaopulvers. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, **11**, 8—10.) — Nach den Ausführungsbestimmungen zum Gesetz vom 22. April 1892, betreffend die Vergütung des Kakaozolles bei der Ausfuhr von Kakaowaren, § 1 Absatz a und dem nachträglichen Beschluß des Bundesrates vom 3. Nov. 1898, ist die Vergütung des Zolles an die Beschränkung gebunden, daß das Kakaopulver nicht mehr als 3 % zugesetzte Alkalien enthalte, woraus seitens der Fabrikanten die Anschauung abgeleitet wurde, daß ein Zusatz von 3 % kohlensauren Alkalien gestattet sei. Die „Vereinbarungen" dagegen lassen nur eine Zunahme von 2 % der Asche des entölten, 1,5 % des üblichen 25 % Fett enthaltenden Pulvers zu. Da nun tatsächlich die allermeisten und besten deutschen Handelssorten, sofern sie nach dem Aufschließungsverfahren hergestellt sind, mehr Karbonat enthalten, so schließt Verf. daraus, daß die Industrie mit der von den „Vereinbarungen" festgelegten Menge nicht auskommt und befürwortet bis auf weiteres für Exportware 3 %, auf Kakao mit 25 % Fett bezogen, zuzulassen. Die Bestimmung der Alkalität ist nur in der filtrierten wässerigen Lösung der Asche auszuführen, durch Titration der Gesamtasche werden zu hohe Werte erhalten. *J. Mayrhofer.*

M. Rakusin: Über das spezifische Gewicht der Kakaobutter. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 139.) — Das spezifische Gewicht der Kakaobutter wurde nach den Versuchen des Verf.'s, bei denen als Senkflüssigkeit verdünnter Alkohol von 70 % angewendet wurde, zu 0,9702 bei 20° C gefunden. Diese Zahl stimmt mit der von Dieterich angegebenen (0,976 bei 15°) besser überein als mit der Hager'schen Zahl (0,945—0,946 bei 15°). Die Richtigkeit des vom Verf. ermittelten spezifischen Gewichtes wird durch die Tatsache bestätigt, daß die Kakaobutter in Rizinusöl, dessen spezifisches Gewicht pyknometrisch zu 0,9604 bei 20° gefunden wurde, untersinkt. *J. Mayrhofer.*

Karl Dieterich: Kakaofett. (Helfenberger Annalen 1904, **17**, 74.) — Bei 12 Proben Kakaofett lagen die Schmelzpunkte bei 29—35°, die Säurezahlen bei 11,2—25,36 und die Jodzahlen bei 34,04—36,27. *C. Mai.*

H. Kreis: Chocleau. (Bericht des kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt, 1904, 19.) — Ein so bezeichnetes pastenförmiges Schokoladenpräparat enthielt neben Kakaomasse 34,5 % Wasser und 43,6 % Zucker. *C. Mai.*

A. Nestler: Untersuchungen über das Theïn der Theepflanze. (Jahresber. der Vereinigung Vertr. angew. Botanik 1903, 1, 54.) — Verf. sucht zunächst die Widersprüche aufzuklären, die in bezug auf den Theïngehalt der ruhenden Samen bestehen. Der Nachweis des Theïns in der Zelle ist leider nicht durchführbar, dagegen gelang es nachzuweisen, daß das Theïn im Laubblatt nur in den Epidermiszellen und nicht im Mesophyll abgelagert ist. Zum Nachweis des Theïns bedient sich Verf. der einfachen Sublimationsmethode, die rasch und sicher zum Ziel führt und außerdem den Vorteil bietet mit kleinen Fragmenten, z. B. 1 mg Theeblatt arbeiten zu können. Es kann daher jede Gewebsschicht der Theepflanze, die für sich mechanisch losgelöst werden kann, in dieser Beziehung untersucht werden. Wenn auch eine quantitative Bestimmung auf diesem Wege nicht möglich ist, so erlaubt das Verfahren für den Geübten immerhin eine annähernde Schätzung. Verf. hat nach diesem Verfahren die Theepflanze von der Wurzel bis zur Spitze untersucht und stellt die Ergebnisse seiner Untersuchung in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Theepflanze enthält nicht in der Wurzel, dagegen in allen oberirdischen Organen Theïn. 2. Die ruhenden Theesamen — untersucht wurden die Samen von T. viridis L. und T. Bohea L. — enthalten sowohl in der Samenschale als auch in den Kotyledonen Theïn. 3. Das Theïn der Samen ist durch Chloroform, Äther oder Alkohol leicht extrahierbar und dann schon in kleinen Fragmenten der Samen durch Sublimation leicht nachweisbar. 4. Das Theïn in allen Teilen des Theesamens unterscheidet sich in Beziehung auf den Nachweis durch Sublimation wesentlich vom Theeblatt, dem Mateblatt, der Kaffeebohne, kurz von allen Theïn (Kaffeïn) enthaltenden Pflanzenteilen dadurch, daß beim Theesamen eine direkte Sublimation kein Theïn gibt, erst nach erfolgter Extrahierung ist dieser Nachweis möglich. 5. Das Theïn kommt in alten und jungen Theestengeln vor und zwar nur in der Rinde, nicht im Holze. 6. In den Trichomen und dem Mesophyll des Theelaubblattes ist kein Theïn enthalten; ob auch in den normalen Epidermiszellen, bleibt unbestimmt. Die Ansicht, daß das Theïn des Laubblattes nur in den Epidermiszellen lokalisiert sei, ist nicht richtig. 7. Alle Teile der Theeblüte enthalten Theïn. *J. Mayrhofer.*

Gewürze.

C. Hartwich und **A. Vuillemin:** Beiträge zur Kenntnis der Senfsamen (Apoth.-Ztg. 1905, **20**, 162—164, 175—178, 188—189 u. 199—202.) — Verf haben eine eingehende Untersuchung einer größeren Anzahl Senfsorten durchgeführt über welche dieselben nunmehr berichten. Der mit Abbildungen ausgestattete Aufsatz zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Überblick über den Bau der in Betracht kommenden Samen und ihrer Samenschale. 2. Beschreibung der Samen der einzelnen Arten. 3. Beschreibung der untersuchten 36 Handelssorten. 4. Verunreinigungen und Verfälschungen. (Verzeichnis von 104 Unkrautsamen und Unkrautfrüchten, die Verff. im Senf vorfanden.) 5. Das Vorkommen und der Nachweis des Fermentes und der Glykoside. 6. Bestimmung und Nachweis des fetten und ätherischen Öles. 7. Bestimmungstabelle für die einzelnen Spezies. 8. Erklärung der Tafeln. Der ausführlichen Arbeit entnehmen wir folgendes: Der Nachweis des Myrosins in den Samen geschieht am besten und sichersten mit frisch bereitetem Millon's Reagens. Erwärmt man einen filtrierten wässerigen Auszug aus Samen von Brassica nigra und einen solchen aus Sinapis alba mit einigen Tropfen Millon's Reagens auf dem Wasserbade, so färbt sich beim ersten Auszug nur der Niederschlag rotbraun; beim Auszug aus weißem Senf färbt sich nicht nur der Niederschlag, sondern auch die überstehende Flüssigkeit intensiv rot. Versuche mit selbst dargestelltem Ferment, einerseits aus Brassica nigra, andererseits aus Sinapis alba, zeigten das gleiche Verhalten: Es ergibt sich daraus, daß die beiden Fermente aus dem schwarzen und weißen Senf nicht

identisch sind. Weitere Untersuchungen mit den beiden nach den Verfahren von Will-Laubenheimer und Gadamer dargestellten fermentfreien Glykosiden Sinalbin und Sinigrin ergaben, daß das Sinigrin aus dem schwarzen Senfsamen gegen Millon's Reagens indifferent war. Das gleiche Verhalten zeigten Samen, die ebenfalls Sinigrin enthalten, wie Brassica rapa, juncea, Sinapis cernua, glauca etc. Das Sinalbin aus weißem Senf dagegen gab, mit Millon's Reagens erwärmt, die gleiche Reaktion, wie das Ferment; die ganze Flüssigkeit wurde rot. Wie Sinapis alba verhielten sich auch Sinapis dissecta und arvensis. Da Sinapis arvensis häufig zur Verfälschung von Brassica nigra dient, kann man diese Fälschung leicht durch die einfache Reaktion mit Millon's Reagens nachweisen, ebenso den Zusatz von Sinapis alba. — Zum mikrochemischen Nachweise des Myrosins in Senfsamen werden Querschnitte mit Äther und Chloroform ausgewaschen, um das fette Öl zu entfernen, dann mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die Aleuronkörner zu lösen. Unter dem Mikroskope findet man dann in den Kotyledonen und der Radikula die an ihrem körnigen Inhalte erkennbaren Myrosinzellen; werden die Schnitte mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte oder am besten mit Millon's Reagens in der Wärme behandelt, so färben sich die Myrosinzellen rot. Zum Nachweise der Sinigrinzellen extrahiert man die Schnitte mit Äther, erwärmt die Schnitte schwach mit einer wässerigen Lösung von frischem Myrosin, um dadurch das Glykosid zu zerlegen und das Senföl abzuscheiden; dann behandelt man die Schnitte mit Alkanninlösung (Alkannin in Alkohol gelöst, mit dem gleichem Volumen Wasser verdünnt und filtriert). So behandelte Schnitte lassen in verschiedenen Zellen des Parenchyms kleine rotgefärbte Öltropfen erkennen. Die Reaktion beweist, daß das Ferment und das Glykosid im Samen nicht in ein und derselben Zelle vorkommen. Zur Bestimmung des ätherischen Öles werden 5 g Senfsamen fein zerrieben in einem 200 ccm-Rundkolben mit 100 ccm Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln bei 25—30° eine Stunde lang stehen gelassen. Sodann werden 20 ccm Alkohol zugefügt, ein 200 ccm-Erlenmeyer-Kolben mit 30 ccm Ammoniak und 10 ccm Alkohol vorgelegt und bei eintauchendem Kühlrohr etwa die Hälfte der im Rundkolben befindlichen Flüssigkeit abdestilliert. Um jeglichen Verlust auszuschließen, wird die erste Vorlage noch mit einer zweiten verbunden, welche ebenfalls mit Ammoniak und Alkohol beschickt ist. Nach der Beendigung der Destillation spült man den Kühler mit etwas Wasser nach, vereinigt den Inhalt der Vorlagen, versetzt mit 3—4 ccm 10%-iger Silbernitratlösung, erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis sich das Schwefelsilber gut abgesetzt hat und die Flüssigkeit klar geworden ist, filtriert den Niederschlag auf einem reinen gewogenen Filter, wäscht Kolben und Niederschlag nacheinander mit heißem Wasser, Alkohol und dann Äther und trocknet bei 80° bis zur Gewichtskonstanz. Das erhaltene Schwefelsilber, mit 8,602 multipliziert, gibt den Prozentgehalt an ätherischem Öl an. Der Ölgehalt der Samen von Brassica nigra schwankte zwischen 0,825 und 1,191%.

H. Röttger.

W. Schmitz-Dumont: Zum Nachweis von Teerfarbstoffen im Senf (Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, **10**, 487.) — In den meisten Fällen genügt die von P. Bohrisch (Z. 1904, 8, 285) mitgeteilte Methode zum Nachweise von Teerfarbstoffen im Senf. Verf. lagen aber Proben vor, die dem Wollfaden eine von den mit reinem Senf erfolgenden Färbungen nicht zu unterscheidende gaben und doch mit tropäolinartigen Farbstoffen aufgefärbt waren; es zeigte sich dies beim Befeuchten des gefärbten Wollfadens mit Salzsäure. Die bräunlichgelben bis ockergelben Färbungen schlugen in diesen Fällen je nach der Art des Teerfarbstoffes in ein mehr oder weniger kräftiges Rot oder Violett um. Es empfiehlt sich daher, bei normaler Färbung des Wollfadens noch auf Farbveränderung durch Salzsäure zu prüfen, ehe für die Anwesenheit von Teerfarben entschieden wird. *H. Röttger.*

R. Windisch: Über den Sandgehalt des Paprika. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österr. 1905, 8, 73—77.) — Verf. hat seinerzeit (Z. 1904, 8, 521) auf Grund der Untersuchung von 56 Paprikaproben folgenden Vorschlag gemacht: Ein Gehalt an Sand bis zu 0,5 % in dem Mahlprodukte der Paprikaschoten sei als normaler Sandgehalt zu betrachten. Ist der Sandgehalt höher wie 0,5 %, jedoch geringer als 1,50 %, würde die Ware als unrein (sandig) anzusprechen sein. Bei einem höheren Sandgehalte wie 1,50 % wäre die Ware zu beanstanden. Verf. berichtet neuerdings über das Ergebnis von 20 Paprikaproben, die als verdächtig eingesandt waren. 5 mikroskopisch rein befundene Proben enthielten 0,31 %, 0,26 %, 0,27 %, 0,19 % und 0,70 % Sand. Wenig und sehr wenig Stengelfragmente enthaltende Proben enthielten an Sand 1,47 %, 1,49 %, 0,81 %, 0,64 % und 0,31 %. Eine Probe mit viel Stengelfragmenten enthielt 2,59 %, eine als geringe Ware bezeichnete 2,33 % Sand. 4 Proben künstlich gefärbter und mit gemahlener Hirse verfälschter Ware enthielten 1,62 %, 1,35 %, 1,41 % und 1,56 % Sand. Eine verdächtige Probe enthielt 1,40 % Sand, zwei von fremden, pflanzlichen Fragmenten freie, makroskopisch aber verdächtige Proben enthielten 9,78 bezw. 16,14 % Sand. In den mikroskopisch reinen Proben war also der Sandgehalt normal mit Ausnahme eines Falles. *H. Röttger.*

Gabriel de la Puerta: Analyse des gemahlenen Pfeffers aus Murcia. (Rev. de la R. Acad. de Ciencias 1904, 1, 385—396.) — Die Analyse des gemahlenen Pfeffers aus Murcia (Capsicum annuum L., var. ovoideum, Fingerhut) ergab folgende Zusammensetzung:

Wasser und flüchtige Substanz	8,5 %	Pektin	28,0 %
Mineralische Bestandteile (Asche)	6,3 „	Pektasen u. andere Eiweißsubstanzen	9,6 „
Fett, fest	8,0 „	Zucker (Fruktose)	6,0 „
Rote, färbende Substanz	2,5 „	Stärke	5,0 „
Capsinsäure	0,3 „	Cellulose	22,4 „

Die Capsinsäure, das beißende Prinzip des Pfeffers, welches der Verf. aus den Samen mit 70 %-igem Alkohol auszog und in bekannter Weise mit Hilfe des Bleisalzes isolierte, ist weder eine Essenz noch ein flüchtiges Alkaloid, sondern eine, in Wasser, 70 %-igem Alkohol und in Äther lösliche, in 96 %-igem Alkohol schwer lösliche Säure, die ein schwer lösliches Silber- und Bleisalz bildet; mit Natronlauge und Natriumkarbonat liefert sie „Natriumkapsat". Der Geschmack ist scharf, etwas bitter; bei unvorsichtiger Handhabung ruft sie leicht Augenentzündungen hervor. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. *Werner Mecklenburg.*

H. Haupt: Die häufigeren Verfälschungen der gemahlenen Gewürznelken. (Pharm. Centrlh. 1905, 46, 1—5.) — Verf. bespricht die zurzeit am meisten gebräuchlichen Fälschungsmittel der Gewürznelken; als solche führt er auf Piment, der jetzt bedeutend billiger im Handel ist als das Nelkenpulver, ferner Nelkenstiele, entölte Nelken. Wesentlich Neues bringt die Mitteilung nicht. *H. Röttger.*

P. Süß: Über den Piment des Kleinhandels. (Pharm. Centrlh. 1905, 46, 159—160.) — Das überreife Korn von Pimenta officinalis hat eine geringere Würzkraft und scheidet beim Lagern allmählich eine weiße, süß schmeckende Substanz, wahrscheinlich eine Zuckerart, aus, wodurch die Ware unansehnlich wird. Um nun dem Piment ein gleichmäßiges dunkelrotbraunes oder dunkelgelbbraunes Aussehen zu geben, färbt man die Körner mit einer eisenoxydhaltigen Farbe. Diese Färbung bedeutet selbstredend eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes. Angeblich sollen die gefärbten Körner auch noch mit einer dünnen Harzlösung behandelt werden. Zum Nachweise der Färbung genügt es, etwa 5 g der Ware mit

5 ccm 25%-iger Salzsäure etwa 1/2 Minute zu kochen, die Säure abzugießen, mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, abzukühlen und Kaliumferrocyanidlösung zuzufügen. *H. Röttger.*

O. E. v. Lippmann: Über ein Vorkommen von Vanillin. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 4521—4523).

Gärungserscheinungen.

E. Buchner und **J. Meisenheimer:** Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 620—630.) — Durch wiederholte Versuche wurde bestätigt, daß die Milchsäure beim Zerfall des Zuckers eine hervorragende Rolle spielt und als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung aufzufassen ist. Unter welchen Umständen im Preßsaft Bildung und Zerfall von Milchsäure erfolgt, kann noch nicht mit Bestimmtheit angegeben werden. Während im Sommer 1903 regelmäßig in den Preßsäften ein Verschwinden von Milchsäure zu beobachten war, wurde in den Wintermonaten Neubildung von Milchsäure festgestellt; im Juli und August 1904 wurde selbst zugesetzte Milchsäure vergoren. Alle Versuche, eine weitere Zwischenstufe zwischen Glykose und Milchsäure zu fassen, waren bisher vergeblich. Verf. schließen sich jetzt der Anschauung von A. Wohl und J. U. Nef an, daß Methylglyoxal als das erste Umwandlungsprodukt der Glykose bei der Gärung zu betrachten ist. Verf. bezeichnen den Zucker in Milchsäure spaltenden Körper von nun an speziell als Zymase (genauer Hefenzymase), wogegen der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd spaltende Stoff Laktacidase heißen soll. Essigsäurebildung wurde auch diesmal in allen untersuchten Fällen beobachtet. Verf. vermuten, daß es sich um die Wirkung eines besonderen Enzyms handelt und benennen es Glykacetase. Eine Lösung von Glykose in 5% Kalilauge zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht und selbst im Dunkeln nach 11 Monaten so gut wie vollständig unter Bildung beträchtlicher Mengen von Milchsäure. Durch Kochen von Invertzucker mit starker Natronlauge wurde Ätylalkohol, wenn auch nur in geringen Mengen, gebildet. Aus Milchsäure entsteht zwar Äthylalkohol, jedoch enthält die von M. Harriot als Äthylalkohol betrachtete Fraktion daneben beträchtliche Mengen Isopropylalkohol. *H. Will.*

H. Will: Vergleichende Untersuchungen an vier untergärigen Arten von Bierhefe. (Zeitschr. ges. Brauw. 1904, **27**, 861—866, 882—884; 1905, **28**, 71—75 u. 93— 97.) — Mit den vorliegenden Mitteilungen sind die seit dem Jahre 1884 an den 4 Hefen angestellten Beobachtungen, soweit sie sich auf exakte Untersuchungen beziehen, im wesentlichen erschöpft. Im 3. Abschnitt des 6. Kapitels wird zunächst eingehend die Wachstumsform der Riesenkolonien bei Aussaat von Kahmhautzellen zweiter Generation und im 4. Abschnitt die Wachstumsform der einzelnen die Riesenkolonien zusammensetzenden Zellen in Einzellkolonien erörtert. Zum Schlusse werden noch einmal die Hauptpunkte, welche sich bei dem Studium von den Riesenkolonien ergeben haben, zusammengefaßt. Die Riesenkolonien auf festen und die Hautbildungen auf flüssigen Nährsubstraten sind gleichwertig, identisch. Die Beweisführung stützt sich auf die Entwickelungsgeschichte der beiden Erscheinungsformen der Hefen und die morphologische und physiologische Gleichwertigkeit der in den verschiedenen Entwicklungsphasen beider auftretenden Zellelemente. Die Riesenkolonien auf festen und die Hautbildungen auf flüssigen Nährsubstraten lassen zwei Entwickelungsphasen erkennen, welche durch bestimmte Zellelemente und bei den Riesenkolonien durch bestimmte Erscheinungsformen charakterisiert sind. Die für jede der zwei Entwickelungsphasen charakteristischen Zellelemente entstehen in beiden Fällen in gleicher Weise von verschiedenen aber in beiden Fällen gleichwertigen Mutterzellen. Ein weiterer Beweis für die Identität der

beiden Entwickelungsphasen der Riesenkolonien und der Hautbildungen liegt in der Wachstumsform der Riesenkolonien aus Reinkulturen der Zellelemente der ersten und zweiten Entwickelungsphase der Hautbildungen, der Kahmhautzellen erster und zweiter Generation. Die Kamhhautgenerationen sind es also, welche den Riesenkolonien das charakteristische Gepräge verleihen, die Kahmhautgenerationen sind es überhaupt, in welchen das morphologische Gepräge der Hefenarten zum Ausdruck gelangt und die deshalb von hoher Bedeutung für die Systematik der Saccharomyceten sind. Die Form der Riesenkolonien ist unter den gleichen Bedingungen bei dem gleichen Aussaatmaterial und gleichmäßiger Behandlung derselben im wesentlichen immer die gleiche. Die vorkommenden Abweichungen der Wachstumsform sind keine prinzipiellen, sondern nur graduelle. Die Wachstumsform wird von dem Substrat, auf welchem die Riesenkolonie wächst, nach zwei Richtungen hin beeinflußt. Erstens ist die Zusammensetzung der dargebotenen Nährlösung bestimmend, zweitens das Bindemittel, durch welches die gleiche Nährlösung in feste Form gebracht wird. So verschieden aber in einzelnen Fällen die Wachstumsform der gleichen Hefen auf verschiedenen Substraten zu sein scheint, so wird sie gleichwohl von demselben Entwickelungsgesetz beherrscht. Die Gesetzmäßigkeit kommt, wenigstens für die erste und bis zu einem gewissen Grad auch für die zweite Entwickelungsphase, am schärfsten auf 10%-iger Würzegelatine zum Ausdruck. Die zweite Entwickelungsphase tritt besser und übersichtlicher in die Erscheinung, wenn die Würze noch gewisse Zusätze (Stickstoff) erhält. Die Wachstumsform der Riesenkolonien wird ferner durch individuelle Eigentümlichkeiten des Aussaatmateriales beeinflußt. Die Wachstumsform bleibt bei allen Temperaturen die gleiche. In den Hautbildungen sind die verschieden Zellelemente regellos zerstreut, in den normal ausgebildeten Riesenkolonien erscheinen sie dagegen in bestimmter regelmäßiger Weise angeordnet. Die Riesenkolonien sind organisiert; es kann eine durch ihre Zellelemente gut charakterisierte Markschicht und ebenso eine Rindenschicht unterschieden werden.· An den Riesenkolonien treten haarartige Gebilde in Form von Zotten auf, die hauptsächlich auf der Unterseite der Riesenkolonien entwickelt sind. Der Grundplan, nach welchem die bei Temperaturen zwischen 20 und 9° C gewachsenen Riesenkolonien aufgebaut sind, erscheint bei allen 4 Hefen der gleiche. Wenn die Riesenkolonien der gleichen Hefe auf verschiedenen Nährsubstraten verschiedene Wachstumsform zeigen, so kann dies darin begründet sein, daß 1. sie lange im Jugendzustand verharren, 2. eine Verschiebung des gegenseitigen Mengenverhältnisses der die Kolonien aufbauenden Zellelemente stattfindet, 3. bald die erste, bald die zweite Entwickelungsphase stärker zum Ausdruck gelangt oder übersprungen wird, 4. die eigentlichen formbildenden Zellelemente fehlen oder nur in geringem Maße oder sehr spät zur Ausbildung gelangen. Innerhalb des allgemeinen Grundplanes im Aufbau der Riesenkolonien treten bei den vier untersuchten Arten von untergäriger Bierhefe mehrfache Variationen auf, die sich wesentlich auf die Häufigkeit der verschiedenen Zellelemente beziehen. Dieses Verhältnis findet sein Analogon in den Kahmhautbildungen auf flüssigen Substraten. Die Hefen erzeugen in den Hautbildungen Zellen von spezifischer Form, welche neben den die allgemeine Wachstumsform bedingenden Zellelementen die spezifischen Erscheinungsformen der Riesenkolonien der verschiedenen Hefenarten mitverursachen. *H. Will.*

W. Henneberg: Untersuchungen an ruhenden Kulturhefen im feuchten und abgepreßten Zustande. Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens, der Lebensdauer der Hefenzellen, der Einwirkung fremder Organismen auf diese sowie zur Kenntnis der spontanen Infektion, des Verderbens und der Fäulnis der Büchsenhefen. (Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 625—629, 654—660, 668—675, 683—686, 711—716, 731—740, 747—751 u. 759—763.) — Bei der Fülle des Dargebotenen ist es unmöglich, näher auf die Untersuchungen des Verf's. einzugehen. Aus

dem Vergleich der Ergebnisse, welche in den Versuchen mit absoluten Reinkulturen im feuchten Zustande und mit abgepreßten Fabrikhefen erhalten wurden, sei folgendes herausgegriffen: Die Hefen sind im feuchten Zustande der Hauptmenge nach früher tot. Der Stoffwechsel ist lebhafter, das Leben bei fehlender Nahrung kürzer. In Reinkultur lebt die untergärige Hefe länger als die obergärige Brauereihefe, in den Fabrikhefen dagegen letztere länger als erstere. Die untergärigen Fabrikhefen gehörten aber einer anderen Rasse an und waren anders hergezüchtet. Die Reinkultur der Rasse II (Brennereihefe) stirbt schneller in der Hauptmenge ab als die von Rasse XII. Im abgepreßten Zustande ist es in der Tiefe der Hefenmasse genau so, an der Oberfläche aber umgekehrt. Gleiche oder ähnliche Ergebnisse sind folgende: A. Hefenzellen. Die Lebensdauer ist abhängig von der Temperatur, der Lage, dem Luftabschluß, der Hefenmenge, dem Zellindividuum und der Art der Infektion. Einige Milchsäurebazillenarten töten ab, Essigbakterien sind besonders für die Bierhefen schädlich. Penicillium wirkt abtötend. Die Zellen gehen vor dem Absterben in einen kranken Zustand über (sprossen nicht). Es bilden sich unter bestimmten Bedingungen abnorme Zellen (in Reinkultur viel häufiger). An der Oberfläche entstehen Fettzellen. Bei untergärigen und obergärigen Bierhefen findet keine Sporenbildung statt. Die Peptasewirkung zeigt sich zuerst durch Aufhellung des Plasmas. B. Infektion. In der lebenden Hefemenge wachsen, soweit untersucht, sehr üppig: Milchsäurebazillenarten, Essigbakterien (in Fabrikbrennereihefen weniger), Oidium und Penicillium (in den beiden Fabrikbrauereihefen viel weniger). Penicillium und Oidium bedingen alkalische Reaktion, Ammoniak, Käsegeruch, auch Gestankbildung und dunkle Färbung. Penicillium löst die Zellhaut. In manchen Punkten weichen die Ergebnisse voneinander ab. Das Leben der nicht getrockneten Hefezelle in ruhendem Zustand ist also besonders bei etwas wärmerer Temperatur, wie wohl bei allen Pilzen, verhältnismäßig kurz. Um eine haltbare Hefe zu gewinnen, ist es nötig, die geeignetste Rasse auszuwählen und diese in möglichst kräftigem Zustande zu züchten, da eine solche unter den ungünstigen Bedingungen des Lagerns am längsten leben wird. *H. Will.*

J. Effront: Beitrag zum Studium der Anpassung der Hefen an Konservierungsmittel. (Monit. scientif. 1905, [4] **19**, 19—24.) — Verf. hat früher gezeigt, daß die giftig wirkende Dosis eines Körpers keine feststehende ist; sie hängt von verschiedenen Umständen, insbesondere von der Anpassung der Organismen ab. In der vorliegenden Mitteilung behandelt er den Mechanismus der Anpassung von Hefe an Fluorverbindungen und Formaldehyd. Dabei kommt er zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Anpassung der Hefe an Antiseptika vollzieht sich durch Umbildung der giftigen Substanz in eine inaktive. 2. Diese Umbildung findet infolge einer besonderen Funktion statt, welche in der Zelle schon vor der Anpassung vorhanden ist. 3. Durch die Anpassung der Hefe an Fluorverbindungen wird derjenige Teil des Plasmas, welchem die Versorgung der Zelle mit mineralischen Nährstoffen zufällt, in seiner Funktion gesteigert. Die Zelle reichert sich allmählich mit Mineralsubstanzen an, und der Kalk, welcher dabei auftritt, spielt im Inneren der Zelle die Rolle des Antitoxins, indem er das Fluor in Form des Kalksalzes unlöslich macht. 4. Nach der Anschauung von Ehrlich über die organisierte Materie kann man unter den Plasmamolekülen der nicht angepaßten Hefen eine Gruppe mit Oxydationsvermögen annehmen, welche ganz besonders auf Formaldehyd einwirkt. Durch die Anpassung der Hefe an Formaldehyd wird sie zu einer so ausgiebigen Erzeugung dieser Oxydase angeregt, daß letztere sogar in ihrer Umgebung auftritt. 5. Die Erscheinungen, welche bei der Anpassung der Hefe an Antiseptika auftreten, gleichen in vieler Beziehung denjenigen, welche im tierischen Körper zur Geltung kommen, wenn Schutzsubstanzen in denselben eingeführt werden. Diese Analogie tritt insbesondere beim Aldehyd hervor. Der oxydierende Körper spielt die Rolle des Antikörpers. Die bei

der Reaktion stattfindende Oxydation vollzieht sich entweder mit Hilfe des atmosphärischen oder des in dem Substrat enthaltenen Sauerstoffes. Die durch die Anpassung erzeugte aktive Substanz spielt eine ähnliche Rolle wie eine für bestimmtes Licht empfänglich gemachte Platte; ohne sie findet eine Oxydation nicht statt.

H. Will.

A. Osterwalder: Beiträge zur Morphologie einiger Saccharomyces-Arten, insbesondere zur Kenntnis unserer Obstweinhefen. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1903; Centralbl. Bakteriol. II. Abt., 1904, **12**, 486—487.) — Die schweizerischen Obstweinhefen können zu den Gruppen des Saccharomyces cerevisiae, S. Pastorianus und S. ellipsoideus gestellt werden. Manche Arten zeichnen sich durch eine große Sporenzahl in einer Zelle aus, die unter Umständen bis auf 12 steigt.

A. Spieckermann.

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

J. Marcusson: Zur Frage der Entstehung des Erdöls. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1905, **12**, 1—4.) — M. A. Rakusin, L. A. Tschugajeff und J. P. Walden haben kürzlich auf die optische Aktivität des Erdöls hingewiesen. Bei der Untersuchung von Wollfettoleinen beobachtete Verf., daß diese bis zu 60 % unverseifbare mineralschmierölartige Stoffe enthalten, die offenbar durch Zersetzung der höheren Alkohole des Wollfettes, insbesondere des Cholesterins und Isocholesterins entstanden sind. Neben den charakteristischen Farbreaktionen zeigten sie ein starkes optisches Drehungsvermögen (in 3 %-iger Benzollösung $[\alpha]_D + 18$ bis 28°). Da nun Cholesterin bezw. das isomere Phytosterin, wenn auch in geringer Menge, sich in allen Fetten vorfinden, ist es möglich, daß auch bei der Entstehung des Erdöles aus Fetten, entsprechend der Engler-Höfer'schen Theorie, optisch aktive Zersetzungsprodukte des Cholesterins sich bildeten. Verf. stellt nun folgende Erklärung für die Bildung der Schmieröle auf, gegenüber der Engler'schen Hypothese, wonach die leichtsiedenden Druckdestillate, das Protopetroleum, durch Polymerisation in höher siedende, schwerere Kohlenstoffe übergegangen sind. Verf. hält es für möglich, daß vor dem Protopetroleum, wenn auch nicht als primäres Zersetzungsprodukt der Fette, sich schmierölartige Stoffe bildeten, wie sie in Oleinen vorkommen; daß diese sich teilweise im Laufe der Zeit vermöge ihrer doppelten Bindung zu noch zäheren z. B. zylinderölartigen Stoffen polymerisierten bezw. kondensierten, teils, insbesondere soweit sie gesättigter Natur sind, erhalten blieben, teils infolge weiterer Steigerung des Druckes, vielleicht auch der Temperatur, unter Spaltung in leichte Kohlenwasserstoffe übergingen. Die Annahme, daß bei der Zersetzung der Fette in der Natur ein allmählich sich steigernder Druck obgewaltet habe, steht völlig im Einklang mit der herrschenden geologischen Ansicht über die Entstehung des Erdöles. Die Umwandlung der Fette in Erdöl ging zweifellos sehr langsam, im Laufe von Jahrtausenden vor sich. Schon deshalb ist es wahrscheinlich, daß sich aus den hochmolekularen Fettsäuren hochsiedende Kohlenwasserstoffe mit längerer Kohlenstoffkette in einem früheren Stadium als die leichten weit weniger Kohlenstoff im Molekül enthaltenden Öle gebildet haben. Endlich läßt sich die von Rakusin festgestellte Tatsache, daß das optische Drehungsvermögen von Erdölfraktionen mit dem spezifischen Gewichte steigt, also beispielsweise beim Maschinenöl bedeutend größer als beim Benzin ist, mit der Anschauung des Verf's. über die Bildung der Schmieröle gut in Einklang bringen. Sind die schweren schmierölartigen Kohlenwasserstoffe aus den Fetten früher entstanden als die leichten Öle, sind letztere nur Spaltungsprodukte der schweren Öle, so ist es erklärlich, wenn die letzteren größere Mengen drehender Cholesterinderivate enthalten als die leichten, bei deren Bildung die aktive Substanz jedenfalls

teilweise zerstört ist. Wären umgekehrt die schweren Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation aus den leichten hervorgegangen, so würde sich die Erhöhung des Drehungsvermögens mit steigendem spezifischen Gewicht schwer erklären lassen, da die Neubildung optisch aktiver Stoffe durch Polymerisation nicht leicht anzunehmen ist. — Daß sich aus flüssigen Fettsäuren durch Erhitzen unter Druck anfänglich mehr schmierölartige Stoffe als leichte Öle bilden, zeigt folgender Versuch des Verf's.: 20 g reine Ölsäure wurden im Einschlußrohr allmählich auf 330° erhitzt und einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Beim Öffnen des Rohres entwich ein brennbares Gas unter starkem Druck. Die Ölsäure zeigte stark grüne Fluoreszenz. Beim Destillieren bis 300° (im Öl gemessen) ging nur etwa 1 g eines leichten petroleumartigen Öles über. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln nach Spitz und Hönig etwa 2,5 g bräunlichgelbe, grüne fluoreszierende, vollkommen mineralschmierölartige Stoffe gewonnen. Bei den entsprechenden Engler'schen Versuchen, die fast ausschließlich petroleumartige Stoffe ergaben, wurde die Ölsäure länger und auf höhere Temperatur (360—420°) erhitzt. Weitere experimentelle Prüfungen dieser Fragen werden vorgenommen.

C. A. Neufeld.

M. Rakusin: Zur Frage über die Synthese der Naphtha und deren Ursprung. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 155—156.) — K. W. Charitschkoff nimmt im Gegensatz zu Walden an, daß die Naphtha in der Natur auf dem Wege anorganischer Synthese entstanden sei, was mit den Prinzipien der modernen chemischen Synthese am besten im Einklange steht. Verf. weist demgegenüber darauf hin, daß auf Grund der festgestellten Tatsachen die Frage über die optische Aktivität der Naphthaderivate keinem Zweifel mehr unterliegen kann und daß sich andererseits an den vielen verschiedenen Fundorten auch verschiedene Naphthasorten finden. Die Naphtha als Flüssigkeit läßt sich als Zwischenstoff zwischen dem natürlichen Gas und dem Asphalt betrachten. Vom chemischen Standpunkt steht fest, daß auch weißes Ceresin (Ozokerit) ebenfalls optisch aktiv, mithin ebenfalls organischen Ursprunges ist. Verf. legt den größten Wert auf synthetische Versuche aller Art, betont dabei aber, daß die von manchen Forschern synthetisch dargestellten Flüssigkeiten alle Eigenschaften des Petroleums besitzen mit Ausnahme der optischen Aktivität. Er besteht auf seiner schon früher ausgesprochenen Meinung, daß man sich für den organischen (aus Pflanzen, Tieren oder gemischt) Ursprung derjenigen Naphthasorten entscheiden muß, deren optische Aktivität genau bewiesen ist. Würde man jemals in der Natur eine inaktive Naphtha finden, so könnte man sowohl deren Ursprung als organisch, wie auch als anorganisch annehmen. Im ersten Falle würde die Inaktivität auf eine stattgefundene (natürliche) Razemisierung zurückzuführen sein; im zweiten Falle ergibt sich die Inaktivität als notwendige Folge der anorganischen Synthese. Als Anhänger eines ungeheuer hohen Alters der Naphthabildungen teilt Verf. auch die Ansicht von Tschugajeff über die Bedeutung der „Evolution" für die Anhäufung der optischen Aktivität in der Naphtha. *C. A. Neufeld.*

M. Rakusin: Optische Untersuchung der Naphta und ihrer Destillationsprodukte. (Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1904, **36**, 554—559.) — Bisher sind in der Literatur nur vereinzelte und ungenaue Angaben über das Drehungsvermögen von Mineralölen gemacht worden, sodaß Verf., als ein überzeugter Anhänger der Theorie der anorganischen Herkunft der Naphta, diese Angaben irgendwelchen Beimengungen der Naphta zugeschrieben hat. Als L. A. Tschugalw, dem Verf. 1904 mitteilte, daß er zufällig entdeckt habe, daß das käufliche sogen. „Parfümerie"-Vaselinöl ein Drehungsvermögen besitze, schritt Verf. an die Prüfung des Drehungsvermögens von Naphtaprodukten verschiedener Herkunft. Zur Untersuchung gelangten dunkle Naphta von Baku, einige in der Fabrik der Russisch-Ameri-

kanischen Naphtagesellschaft in Kuskowo bei Moskau hergestellten Destillationsprodukte derselben; Benzin, Petroleum und Masut der Grosnyer Naphta, und von den amerikanischen Naphtaprodukten nur ein nicht entfärbtes Schmieröl der Vacuum Oil Company in Rochester. Die Ergebnisse waren folgende:

No.	Herkunft	Bezeichnung der Proben	Herkunft	Farbe	Spezif. Gewicht bei 15° [1])	Optische Drehung in Saccharimeter-Graden [2])
1		Petroleum	Gesellschaft „Masut“ in Odessa	farblos	0,8253	0,3
2		„		„	0,8252	0,3
3		Astralin		„	0,8323	0,2
4	Naphta von Baku	Pyronaphta		„	0,8622	0,5
5		Paraffinöl No IV A . .	Fabrik in Kuskowo	„	0,8607	0,7
6		„ No. 0		„	0,8657	0,8
7		„ No. I		„	0,8674	0,8
8		„ No. II . . .		„	0,8685	1,0
9		Spindelöl No. II		gelb	0,8985	2,3
10	Grosnyer Naphta	Benzin	Apotheke W. Ferrein in Moskau	farblos	0,7147	0,3
11		Petroleum	Gesellschaft „Masut“ in Odessa	„	0,8196	0,2
12	Amerikanische Naphta	Viscolite [3]) (für Ring- und Zwirnspindeln)	Vacuum Oil Company in Rochester	gelb dunkelbraun	0,5553 0,8760	0,4 —
13		in 4%-iger Benzinlösung		„	—	Wegen dunkler Färbung nicht bestimmbar
14		„ 2 „ „			—	
15	Naphta von Baku	„ 1 „ „			—	
16		„ 1/2 „ „	Baku	gelb	—	etwa 0,4
17		„ 1/8 „ „			—	„ 0,37
18		„ 1/2 „ Benzollösung			—	„ 0,1
		Masut selbst		schwarzgrün	0,9030	—
19	Masut [4]) von Baku	in 1/2%-iger Benzinlösung			—	Wegen dunkler Färbung nicht bestimmbar
20		„ 1/4 „ „	Baku	gelb	—	
21		„ 1/8 „ „			—	etwa 0,3

[1]) Mit der Westphal'schen Wage bestimmt. [2]) Mit dem Apparate von Soleil-Wentzke im 200 mm-Rohr bestimmt. [3]) Entflammungspunkt bei 48°, Säuregrad = 2,3° (nach Burstin, d. h. 10 ccm Masut brauchen zur Neutralisation 2,3 ccm alkoholischer 1/10 N.-Kalilauge. [4]) Entflammungspunkt bei 85°, Säuregrad = 2,5 ccm.

Verf. kommt auf Grund der Untersuchungsergebnisse zu folgenden wichtigeren Schlußfolgerungen: Das optische Drehungsvermögen der Naphtaprodukte kann nicht als Ausnahmefall angesehen werden; es ist der Mehrzahl der technischen Fraktionen der Naphta von Baku und wahrscheinlich wohl auch dieser selbst eigen. Die Produkte der Naphta dreierlei Herkunft (Baku, Grosny, Amerika) haben nicht nur das Drehungsvermögen gemeinsam, sondern sie alle drehen auch in derselben Richtung (rechts). Das Drehungsvermögen kann zuweilen auch bei gefärbten Naphtaprodukten nachgewiesen werden, wie z. B. beim gelben Spindelöl russischer Herkunft. Das Entfärben mittels Tierkohle für die Prüfung des Drehungsvermögen muß als ein zweifach wirkendes Mittel angesehen werden, da sie einige Substanzen zurückhält, wodurch wohl auch die negativen Drehungsbefunde einiger Autoren erklärt werden dürften. Daß die 4, 2 und 1%-igen durch drei Filter gelassenen, durchsichtigen Roh-Naphtalösungen in Benzin für alle Strahlen undurchlässig sind, obwohl ihre Farbe nicht dunkler war, als diejenige des erwähnten Spindelöls, kann nach Verf. durch die Anwesenheit von feinsten suspendierten Kohlepartikelchen in Rohnaphta erklärt werden, welche von Charitschkow im Grosnyer Naphta gefunden und beschrieben worden

sind, und dadurch daß die Naphta vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus keine einheitliche Flüssigkeit darstellt. Bakuer Masut enthält noch mehr Kohleteilchen sodaß sogar 1/2 und 1/4%-ige Lösungen desselben in Benzin für Strahlen undurchlässig sind. Nach Verf. kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die ein deutliches Drehungsvermögen aufweisende Naphtaabart organischer Herkunft ist.

A. Rammul.

K. Charitschkow: Über die Untersuchung der Naphta und der Gase der Naphtalager in Berekei. (Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1904, **36**, 321—326.) — Berekei liegt nahe am kaspischen Meere im Dagestan-Gebiete und scheint ein sehr naphtareiches Gebiet zu sein. Allein ein Bohrbrunnen von Nobel gab täglich 6000 Pud Naphta. Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen: Die Naphta liefert 28—29% Petroleum I. Sorte, wenn man die Fraktionen nur bis 250° nimmt und 36% Petroleum geringerer, jedoch noch genügender Güte, wenn man noch das bei 250—270° erhaltene Destillat hinzunimmt. Nach dem Reinigen dieses Petroleums mit 2%-iger Schwefelsäure und Natronlauge weist es die Farbe der Marke 2 auf. Paraffin wurde in der Naphta nur 0,3% gefunden, sodaß sie zu den paraffinlosen zu zählen ist. Die Naphta von Berekei liefert also viel gutes Leuchtöl, welches weniger Reagenzien zum Reinigen beansprucht, als das Petroleum von Grosny. Die Ausbeute an Benzin dagegen, welches dem Baku'schen gleicht, war gering. Ligroin wurde auch nur in einer Menge von 1,5—5% erhalten, ungefähr ebensoviel wie aus der Balachan-Naphta, woraus man schließen kann, daß die Verarbeitung der Berekei-Naphta nicht mit solchen Hindernissen verknüpft ist, wie es mit dem Ligroin im Naphtagebiet von Grosny der Fall ist. Die Rückstände der Berekei-Naphta (55—59%) stellen ein vorzügliches Brennmaterial dar, da ihre Viskosität derjenigen der Baku-Naphta nahekommt (= 4,56″ nach Engler), einen genügenden Entflammungspunkt (127,0°) und Wärmeeffekt hat. Die Rückstände sind schwarz, leicht fliessend, erstarren noch nicht bei —20°, erinnern nach dem Aussehen an die von Grosny und nach dem spez. Gewichte (0,9194) an die von Baku aus der Bibi-Eibat'schen Naphta. — Die Analyse des die Naphta begleitenden Gases wurde nach Hempel ausgeführt und ergab folgendes: Spez. Gew. des Gases mit dem Apparate von Schilling bestimmt = 0,750; Zusammensetzung des Gases: Kohlensäure = 12,82%, Methan (CH_4) = 65,84%, Äthan (C_2H_6) = 19,92%.

A. Rammul.

W. Herbig: Zur Bestimmung des Flammpunktes der Mineralöle. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1905, **12**, 26—30.) — Wenn es sich um große Genauigkeit handelt, wird für die Flammpunktsbestimmung in Mineralölen bekanntlich der Pensky-Martens'sche Apparat, in anderen Fällen der offene Tiegel angewandt. Letzteres Verfahren ist auch von den preußischen Eisenbahnverwaltungen vorgeschrieben, trotzdem ihm beträchtliche Mängel anhaften und die mit ihm erhaltenen Werte von denen des Pensky-Martens'schen Apparates erheblich abweichen. Auch durch die von Kißling (Z. 1900, **3**, 295) vorgeschlagene Vorrichtung sind die Übelstände nicht ganz zu beseitigen. Verf. versuchte nun eine Verminderung der Abführung der entzündlichen Gase durch nachstehende Anordnung zu erreichen; allerdings verliert der Apparat durch die Abänderung, wenigstens zum Teil, den Charakter des „offenen" Tiegels: In ein flaches Sandbad wird der mit Öl vorschriftsmäßig beschickte Tiegel 15 mm tief eingebettet, und auf den Tiegel ein in der Mitte durchbohrter Chamottetiegeldeckel aufgesetzt. Die lichte Bohrung beträgt 15 mm, sodaß neben dem durch die Öffnung geführten Thermometer noch genügend Raum frei ist, um die Zündflamme, ohne das Thermometer zu berühren, einführen zu können. Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß man unter Anwendung dieser kleinen Abänderung auch beim Arbeiten mit dem Tiegel Flammpunktswerte erhält, die mit den Resultaten des Pensky-Martens'schen Apparates sehr gut übereinstimmen. Dadurch dürfte

auch das Verfahren zur Vornahme von Vorversuchen vor der Bestimmung im Pensky-Martens vorteilhaft erscheinen, zumal dieser Versuch im bedeckten Tiegel in nahezu $^1/_4$ Stunde beendigt ist. *C. A. Neufeld*

Maryan Wielezynski: Zur Bestimmung der Verunreinigungen im Boryslawer Rohöl. (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 77.) — Das Boryslawer Rohöl hält infolge seines hohen Paraffingehaltes begierig Wasser und Schlamm zurück. Die Bestimmung der Menge dieser Verunreinigungen wird allgemein nach der Benzinprobe ausgeführt, welche auf einer Verdünnung des Rohöles mit Benzin im Verhältnisse 1:1 und Stehenlassen der Mischung in einem kalibrierten Glase bei 45—50° C durch 24 Stunden beruht. Die Verunreinigungen werden direkt in Volumprozenten abgelesen, wobei die ausgeschiedene braune Emulsion als zur Hälfte aus Rohöl bestehend, betrachtet wird. Ein Mangel dieser Methode ist, daß das Benzin aus dem Rohöl Harzstoffe mitausscheidet, die nicht als Verunreinigungen angesehen werden dürfen, ferner daß bei der Temperatur des Luftbades ein Teil des Wassers von den Benzindämpfen mitfortgeführt wird, sodaß die Resultate zu niedrig ausfallen. Zur Behebung dieser Mängel verwendet Verf. zur raschen und genauen Trennung des Niederschlages die Zentrifuge. Nach einer Rotationsdauer von 5—10 Minuten trat keine Vergrößerung des in den kalibrierten Gefäßen befindlichen Niederschlages ein und es kam auch vor, daß die Emulsionsschicht auf ein Minimum reduziert war. Dieses Verfahren hat keinen der bei der Benzinprobe entstehenden Fehler und kann bei genau gearbeiteten Schlammgläschen als einwandsfrei gelten. *C. A. Neufeld.*

Utz: Gefärbtes Ceresin. (Österr. Chem.-Ztg. 1904, **7**, 509—510.) — Ceresin kommt in folgenden Handelssorten vor: Dunkelorange, orange, hellorange, zitronengelb, naturgelb, halbweiß, prima, doppelt raffiniert. In den letzten 4 Sorten konnte Verf. einen fremden Farbstoff nicht nachweisen, dagegen waren alle Proben welche unter einer der ersten vier Bezeichnungen angeboten wurden, jedesmal gefärbt. Die Färbung des Ceresins erwähnt schon das Lehrbuch von Benedikt-Ulzer und gibt dieses Werk an, daß zur Färbung des Ceresins Kurkuma, Gummigutt, Paprika oder Teerfarbstoffe verwendet werden. Bei den vom Verf. untersuchten Ceresinproben konnten deutlich Teerfarbstoffe nachgewiesen werden. *A. Hasterlik.*

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im Deutschen Reich für das Jahr 1902. (Nebst einem Anhange für das Jahr 1901.) Bearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamt Berlin 1905. Kommissionsverlag von Julius Springer. Gr. 8°. 218 S. — Auf einer am 3. Januar 1901 im Kaiserlichen Gesundheitsamte stattgehabten Beratung von Sachverständigen wurden neue „Anhaltspunkte für die Berichterstattung der Untersuchungsanstalten für Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände“ im Deutschen Reiche aufgestellt und angeregt, diese Gesichtspunkte den Berichten der amtlichen und denjenigen privaten Untersuchungsanstalten, die mit der Ausübung der amtlichen Lebensmittelüberwachung betraut sind, zugrunde zu legen. Auch die Beteiligung der mit Lebensmitteluntersuchung beschäftigten Privatlaboratorien an dieser Art der Berichterstattung wurde für wünschenswert gehalten. Die von den einzelnen Anstalten erstatteten Berichte sollten im Kaiserlichen Gesundheitsamte gesammelt und zu einem zusammenfassenden Berichte für das Deutsche Reich verarbeitet worden. Der erste dieser Sammelberichte über das Jahr 1902 liegt nun vor; er enthält die Angaben von 56 Untersuchungsanstalten, von denen 17 auf Sachsen, 8 auf Baden, je 6 auf Preußen und Bayern, je 4 auf Württemberg und Hessen, je 2 auf Elsaß-Lothringen und Anhalt und je 1 auf Mecklenburg-Schwerin, Sachsen-Weimar, Oldenburg, Sachsen-Koburg-Gotha, Lübeck, Bremen und Hamburg entfallen. Im 1. Teil der Übersicht sind die allgemeinen Verhältnisse der Anstalten geschildert; der 2. Teil behandelt in 25 Abschnitten die Untersuchungen der einzelnen Gegenstände. In den einzelnen Abschnitten sind die von den verschiedenen Anstalten erhaltenen Befunde

wiedergegeben und als Anhang tabellarische Übersichten über Art und Zahl der untersuchten Gegenstände beigefügt. In einem zweiten Anhange wird eine Übersicht über die Jahresberichte der Untersuchungsanstalten für das Jahr 1901 gegeben, soweit sie auf Grund der Neuordnung dem Gesundheitsamte zugingen. — Nachstehende Tabelle enthält eine Übersicht der Untersuchungsanstalten, ihre Leiter, die Zahl der vorhandenen wissenschaftlichen Hilfskräfte und die Zahl der im Jahre 1902 ausgeführten Untersuchungen:

No.	Untersuchungsanstalt	Leiter	Wissenschaftliche Hilfskräfte	Untersuchungen
	a) Preußen.			
1	Chemisches Untersuchungsamt d. Stadt Altona	Dr. A. Reinsch	1	2662
2	Städtisches Untersuchungsamt Barmen	Krüger u. Dr. Stood	—	1728
3	Städtisches Untersuchungsamt Bochum	W. Schulte	2	1581
4	Chem. Untersuchungsamt der Stadt Breslau	Prof. Dr. B. Fischer	5	2235
5	Amtliche Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln zu Crefeld	—	—	1492
6	Chem. Untersuchungsamt der Stadt Hannover	Dr. Franz Schwarz	2	2457
	b) Bayern.			
7	Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Erlangen	Prof. Dr. C. Paal, Stellvertr. Dr. v. Raumer	5	9515 (+ 10607 Vorprob.)
8	Städtische Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- und Genußmittel zu Fürth	Dr. Langhans	1	1189
9	Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu München	Prof. Dr. A. Hilger, Stellvertreter Prof. Dr. R. Sendtner	6	28944
10	Städtische Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg	H. Schlegel	2	10737
11	Landwirtschaftliche Kreisversuchsstation und öffentliche Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel in Speyer	Prof. Dr. A. Halenke	3	2863
12	Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Würzburg	Prof. Dr. L. Medicus, Stellvertr. Dr. Röttger	3	15397
	c) Sachsen.			
13	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Trübsbach in Chemnitz	Dr. Trübsbach	0	3936
14	Kgl. Centralstelle f. öffentl. Gesundheitspflege, Abteil. für Nahrungsmitteluntersuchungen in Dresden	Prof. Dr. Renk	4	4703
15	Chemisches Untersuchungsamt d. Stadt Dresden	Dr. A. Beythien	4	5942
16	Öffentl. chemisches Laboratorium von Dr. Filsinger in Dresden	Dr. Filsinger	2	1430
17	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Hefelmann in Dresden	Dr. Hefelmann, Stellv. Dr. Schmitz-Dumont	2	10574
18	Öffentl. chemisches Laboratorium von Dr. F. Schmidt in Dresden	Dr. Fr. Schmidt	2	6981
19	Öffentl. chem. Laboratorium von R. Weber in Dresden	R. Weber	1	3854
20	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Rassmann in Freiberg	Dr. Rassmann	0	4061
21	Kgl. Untersuchungsanstalt beim hygienischen Institut der Universität Leipzig	Prof. Dr. Hofmann	3	8920
22	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Elsner in Leipzig	Dr. Elsner	—	3701
23	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Kallir in Leipzig	Dr. Kallir	1	5502
24	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Prager in Leipzig	Dr. Prager	1	5446

No.	Untersuchungsanstalt	Leiter	Wissenschaftliche Hilfskräfte	Untersuchungen
25	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Röhrig in Leipzig	Dr. A. Röhrig	2	5116
26	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Scheitz in Meerane	Dr. Scheitz	1	4539
27	Öffentl. chem. Laboratorium des kgl. Hofrates Dr. Forster in Plauen	Dr. A. Forster	3	14301
28	Öffentl. chemisches Laboratorium von Dr. A. Jonscher in Zittau	Dr. A. Jonscher	2	3457
29	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Falck in Zwickau	Dr. Falck	2	10529
	d) Württemberg.			
30	Chemisches Laboratorium und städt. Untersuchungsamt in Heilbronn	Dr G. Benz	—	4149
31	Chem. Laboratorium der kgl. Centralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart	Prof. Abel	2	912
32	Hygienisches Laboratorium des kgl. Medizinalkollegiums, chemische Abteilung, Stuttgart	Dr. H. Spindler	0	939
33	Städtisches chem. Laboratorium und Untersuchungsamt Stuttgart	Dr. A. Bujard	2	4741
	e) Baden.			
34	Amtliche Untersuchungsanstalt Baden-Baden	Dr. K. Hoffmann und Dr. Brebeck	0	232
35	Öffentl. Untersuchungsanstalt der Stadt Freiburg i. B.	Dr. O. Korn	0	1257
36	Städtisches chem. Laboratorium Heidelberg	Dr. A. Buecher	0	1528
37	Großh. Lebensmittel-Prüfungsstation der technischen Hochschule in Karlsruhe	Prof. Rupp	2	2052
38	Lebensmittel-Untersuchungsanstalt der Stadt Konstanz	A. Wingler	—	1069
39	Öffentliche Untersuchungsanstalt der Stadt Mannheim	Dr. Cantzler	4	2209
40	Städtische Lebensmittel-Prüfungsanstalt in Pforzheim	Dr. von Roehl	0	3794
41	Amtliche Untersuchungsanstalt und Gemeindelaboratorium der Stadt Weinheim	Dr. Bittinger und Dr. Graff	1	1364
	f) Hessen.			
42	Chem. Untersuchungsamt der Stadt Darmstadt	Prof. Dr H. Weller	3	1897
43	Chemisches Untersuchungsamt für die Provinz Oberhessen in Gießen	Dr. T. Günther	2	12048
44	Chemisches Untersuchungsamt für die Provinz Rheinhessen in Mainz	Prof. Dr. Mayrhofer	5	5138
45	Chem. Untersuchungsamt der Stadt Worms	Dr. Peters	—	1643
	g) Mecklenburg-Schwerin.			
46	Abteilung für die technische Untersuchung von Lebensmitteln am hygienischen Institut der Universität Rostock	Prof. Dr. L. Pfeiffer	1	711
	h) Großherzogtum Sachsen.			
47	Landwirtschaftliche Versuchsstation an der Universität Jena	—	—	300

No.	Untersuchungsanstalt	Leiter	Wissenschaftliche Hilfskräfte	Untersuchungen
	i) Oldenburg.			
48	Nahrungsmittel-Untersuchungsamt Oldenburg	Dr. R. Uster	0	643
	k) Sachsen-Koburg-Gotha.			
49	Städtisches Untersuchungsamt zu Gotha	Dr. H. Sänger	—	427
	l) Anhalt.			
50	Herzogl. landw. Versuchsstation Bernburg	Prof. Dr. Wilfarth	1	110
51	Chemisches Laboratorium zu Dessau	Prof. Dr. Heyer	3	3240
	m) Lübeck.			
52	Öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Wetzke in Lübeck	Dr. Th. Wetzke	—	3000
	n) Bremen.			
53	Chemisches Staatslaboratorium Bremen	Prof. Dr. L. Janke	3	1219
	o) Hamburg.			
54	Hygienisches Institut Hamburg, Abteilung für Nahrungsmitteluntersuchung	Prof. Dr. Dunbar	8	5424
	p) Elsaß-Lothringen.			
55	Chemisches Laboratorium der kaiserl. Polizeidirektion Metz	Dr. Eichel	0	172
56	Chemisches Laboratorium der kaiserl. Polizeidirektion Straßburg	Prof. Dr. Amthor	3	2421

C. Mai.

Jahresbericht des städtischen Untersuchungs-Laboratoriums in Pforzheim für das Jahr 1904. Von Dr. von Roehl, Vorstand der städtischen Lebensmittelprüfungsanstalt Pforzheim. — Das Laboratorium erledigte die Untersuchung von 507 Gegenständen, von denen 727 von staatlichen Behörden, 36 von Gemeindebehörden, 56 von Gerichtsbehörden und 138 von Privaten eingesandt und wovon 125=24,6% zu beanstanden waren. Außerdem wurden weitere 2570 Untersuchungen für das städtische Gaswerk ausgeführt. — Es wurden u. a. untersucht; 29 Butter (10 beanstandet), 8 Citronensaft (1), 3 Dörrobst, 3 Essig (2), 1 Fett, 1 Fleisch (1), 7 Gewürze, 2 Honig (1), 2 Käse. 178 Milch (66), 4 Margarine, 5 Suppenwürzen, 17 Wasser (2) 85 Wein (16), 26 Wurst (8), 20 Gebrauchsgegenstände (4), 63 hygienische und physiologische (2) und 51 technische Gegenstände (11). — Butter: Die Marktbutter war durchweg gut; 4 Proben enthielten zuviel Wasser. — Milch: Von der Schutzmannschaft wurden 9458 Straßenproben ausgeführt; davon wurden 86 Proben dem Laboratorium als verdächtig eingeliefert, wovon 58 = 0,6% bezw. 67,4% meist als gewässert, 11 als abgerahmt und 3 als kombiniert verfälscht beanstandet wurden. Die Wasserzusätze betrugen meist 10—15, in einem Falle über 30%. — Wurst: Die Beanstandungen betrafen Verdorbensein und zu hohen Wassergehalt (über 70%). — Honig: 1 Probe war mit Invertzucker verfälscht. — Wein: Mehrere Proben waren mit Teerfarben gefärbt. *C. Mai.*

Schluß der Redaktion am 28. November 1905

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 12. 15. Dezember 1905. 10. Band.

Fruchtsaft-Statistik 1905.

Bei dem großen Umfange, den der Handel mit Fruchtsäften und -syrupen in der neuesten Zeit angenommen hat, und bei den mannigfachen Verfälschungen der Fruchtsäfte und -syrupe des Handels hat die Nahrungsmittelkontrolle in den letzten Jahren sich mit diesen Erzeugnissen eingehender beschäftigt und dabei namentlich auf die Wässerung der Säfte ihr Augenmerk gerichtet. Da die Fruchtsäfte aber wie die meisten Produkte des Pflanzenreiches in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger von den Wachstumsbedingungen, insbesondere von Witterung und Bodenbeschaffenheit und bei Kulturgewächsen auch von der Düngung abhängig sind, so erschien es erforderlich, in ähnlicher Weise, wie dies beim Weine schon seit Jahren geschieht, durch eine Fruchtsaft-Statistik ein umfangreicheres Material als Grundlage für die Beurteilung der Fruchtsäfte und -syrupe des Handels zu sammeln.

In diesem Sinne haben wir eine Reihe von Fachgenossen, die sich seit Jahren eingehender mit der Untersuchung von Fruchtsäften und -syrupen beschäftigt haben, ersucht, ihre im Laufe dieses Jahres an selbst hergestellten und daher bestimmt reinen Fruchtsäften und -syrupen gewonnenen Untersuchungsergebnisse an dieser Stelle zusammen zu veröffentlichen. Von den Fachgenossen, an welche wir unser Ersuchen richteten, lieferten Beiträge die Herren:

1. Dr. H. Lührig (Chemisches Untersuchungsamt Chemnitz) über Johannisbeer-, Kirsch-, Heidelbeer-, Himbeer- und Brombeersäfte;
2. Dr. A. Beythien (Chemisches Untersuchungsamt Dresden) über Himbeersäfte;
3. Dr. A. Juckenack (Staatliche Anstalt zur Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. für den Landespolizeibezirk Berlin) über Himbeersäfte;
4. Dr. E. Baier (Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg in Berlin) über Himbeersäfte.

Ferner lassen wir der nachfolgenden Zusammenstellung dieser „Fruchtsaft-Statistik 1905“ zwei weitere uns zur Veröffentlichung zugegangene Arbeiten von F. Morschöck in Berlin sowie von A. und M. Dominikiewicz in Lodz folgen, von denen namentlich die erstere ein besonderes Interesse insofern beansprucht, als sie zeigt, wie stark eine übermäßige Stickstoffdüngung verbunden mit Berieselung die Zusammensetzung des Himbeersaftes zu beeinflussen imstande ist. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß eine übermäßig starke Stickstoffdüngung ebenso wie beim Anbau von Getreide und Wurzelgewächsen und auf Wiesen (z. B. auf Rieselfeldern) so auch bei der Kultur der Obst- und Beerenfrüchte ein üppiges Wachstum aber auch wasserreiche Früchte erzeugt, die im Geschmack und Aroma den auf normalgedüngten oder ungedüngten Böden gewachsenen Früchten meist beträchtlich nachstehen.

A. Bömer.

Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung diesjähriger Fruchtsäfte.

Von

H. Lührig.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz.

Die im vergangenen Jahre begonnenen Untersuchungen von Fruchtsäften besonders der Himbeeren und Kirschen sind in diesem Jahre von mir in der Absicht fortgesetzt, einerseits an der Hand weiteren Materials die Kenntnis der natürlichen Schwankungen, denen die Fruchtsäfte, wie alle Naturprodukte in mehr oder weniger erheblichem Grade unterworfen sind, zu bereichern, andererseits die Grundlagen der Beurteilung von Fruchtsäften in bezug auf ihre Naturreinheit zu festigen beziehentlich zu erweitern.

I. Johannisbeersäfte.

Es wurden 12 verschiedene Muster roter und zwei Muster schwarzer Johannisbeeren, die sämtlich der näheren Umgebung hiesiger Stadt entstammten, untersucht. Dieselben wurden zum Teil aus hiesigen Geschäften, zum Teil aus der Markthalle bezw. auf dem Wochenmarkte angekauft. Ihre Verarbeitung geschah in der Weise, daß die entstielten Beeren im Mörser zerquetscht und in lose bedeckten Bechergläsern 24 bis 48 Stunden der Selbstgärung überlassen wurden. Die Maische wurde nach Verlauf dieser Zeit in einem Koliertuch mit der Hand bis zur Erschöpfung ausgepreßt, der abgelaufene Saft zwecks Nachgärung und Klärung noch einige Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann filtriert und unmittelbar darauf der Untersuchung unterworfen. Die letztere erstreckte sich in allen Fällen auf die Ermittelung des Extraktgehaltes durch direkte Wägung und nach der indirekten Methode, der Mineralstoffe, der Gesamtsäuren, des gebildeten Gärungsalkohols, der Alkalität der Mineralstoffe und der Polarisation nach der Inversion. Es schien mir aus später zu erörternden Gründen erwünscht, die Mineralstoffe weiter zu zerlegen in wasserlösliche und wasserunlösliche, desgleichen die Alkalität derselben in gleicher Weise zu trennen. Ferner wurde das Verhältnis der gesamten Mineralstoffe zum wasserlöslichen Anteil derselben und ebenso dasjenige der Gesamt-Alkalität zur wasserlöslichen Alkalität ermittelt. Endlich wurde noch die Alkalitätszahl, das ist die Anzahl der zur Neutralisation von 1 g Mineralsubstanz verbrauchten ccm Normalsäure berechnet und zwar getrennt für die einzelnen Anteile der ersteren.

Die Bestimmung der Asche und Alkalität erfolgte in 25 bezw. 50 ccm Saft unter peinlicher Einhaltung der bekannten und durchaus notwendigen Vorsichtsmaßregeln, die zur Verhütung von Verlusten durch Verfliegen infolge Luftbewegung, ferner durch Verwendung der Gasflamme ohne Ableitung der schwefelsäurehaltigen Verbrennungsgase unerläßlich sind. Die unlöslichen Anteile der Mineralsubstanz wurden in der Weise bestimmt, daß die in der Platinschale befindliche Asche mit geringen Mengen siedend heißen Wassers auf ein kleines aschefreies Filter gespült und das Auswaschen jedesmal mit wenigen ccm siedenden Wassers so lange fortgesetzt wurde, bis das Filtrat etwa 75 bis 100 ccm betrug. Das Filter samt Rückstand wurde in die Platinschale zurückgegeben, getrocknet, verascht und der wasserunlösliche Rückstand gewogen. Verfährt man in dieser Weise, dann gelingt es fast immer, das kleine Filterchen bis auf belanglose Spuren von den löslichen Alkalien der Asche zu befreien, sodaß das letzte Waschwasser nahezu neutral reagiert. Die Alkalität wurde dann sowohl im Filtrat als auch im Rückstand durch Kochen mit überschüssiger $^1/_2$ N.-Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit $^1/_4$ N.-Natronlauge unter Verwendung von Azolithmin als Indikator ermittelt. Als Endpunkt der Reaktion wurde nicht der

Farbenumschlag in der Flüssigkeit selbst angesehen, sondern das erste Auftreten einer ganz leichten Blaufärbung auf empfindlichem neutralem Azolithminpapier, eine Grenze, die sich außerordentlich scharf fixieren läßt.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle auf S. 716 und 717 zusammengestellt.

Rote Johannisbeeren. Betrachtet man die in der Tabelle niedergelegten Zahlen näher, so ergibt sich auch hier wiederum, daß zwischen direkter und indirekter Extraktbestimmung erhebliche Unterschiede bestehen, worauf ich schon früher [1]) gelegentlich der Untersuchung von Himbeersäften näher hingewiesen habe. Die Differenzen bewegen sich zwischen 0,33 und 1,03, und betragen im Mittel 0,53 %. Durchweg sind die analytisch ermittelten Werte niedriger, zum Teil infolge Entweichen flüchtiger Säuren beim Eindampfen. Die Zahlen beziehen sich nicht überall auf zuckerfreies Extrakt, wie unschwer aus den Polarisationswerten zu erkennen ist. Läßt man die nicht völlig vergorenen sechs Säfte unberücksichtigt, so erhält man berechnete Werte zwischen 5,11 und 6,26 %, im Mittel 5,32 %, bezw. analytisch gefundene zwischen 4,49 und 5,52 %, im Mittel 4,75 %, für zuckerfreies Extrakt. Die Gesamtsäure, berechnet als Apfelsäure, schwankt innerhalb ziemlich enger Grenzen; sie beträgt im Mittel rund 2,4 g für 100 ccm Saft.

Der Gehalt an Mineralsubstanz weist nicht unerhebliche Unterschiede auf, desgleichen die Alkalität derselben. Die Unterschiede werden indessen geringer, wenn man von dem Muster No. 10 absieht, welches in mehrfacher Hinsicht anormale Zahlen zeigt, ohne daß es gelungen wäre, die Ursache hierfür festzustellen. Beachtenswert erscheinen die geringen Schwankungen in dem Verhältnis der Gesamtasche zur wasserlöslichen Asche einerseits und der Gesamt-Alkalität zum wasserlöslichen Anteil derselben andererseits. Beide Werte stehen offenbar in einem engen Zusammenhang. Das letztere Verhältnis ist in allen Fällen niedriger als das erstere und zwar im Mittel um 3,3 Einheiten.

Läßt man das Muster No. 10 unberücksichtigt, dann erhält man für die wasserlöslichen Anteile der Asche Werte innerhalb der Grenzen 83,1 und 92,1 und der entsprechenden Alkalität innerhalb 80,8 und 90,5 % der Gesamtasche beziehentlich Gesamt-Alkalität. Klarer wird das Bild, wenn man den von Buttenberg [2]) eingeführten Begriff der Alkalitätszahl, d. h. die Anzahl der zur Neutralisation von 1 g Mineralsubstanz verbrauchten ccm N.-Säure näher betrachtet. Daß die wasserlöslichen Anteile der Asche nicht ausschließlich aus den Karbonaten des Kaliums oder Natriums bestehen, ist bekannt. Es geht dies indirekt auch aus den gefundenen Alkalitätszahlen hervor. Da 1 g K_2CO_3 zur Bindung rund 14,5 ccm und 1 g Na_2CO_3, rund 18,8 ccm N.-Säure gebrauchen, im Mittel aber nur 10,8 ccm zur Neutralisation von 1 g löslicher Asche benötigt wurden, müssen notwendigerweise andere Verbindungen mit geringerer Basizität vorliegen. Auf diese Verhältnisse soll später zurückgegriffen werden [3]). Die Alkalitätszahl schwankt bei der Gesamt-Asche zwischen 9,52 und 12,68 und beträgt im Mittel 10,85; für den wasserlöslichen Anteil ist diese Zahl in allen Fällen geringer und zwar im niedrigsten Falle 0,09, im höchsten 1,60 (bei dem abnorm zusammengesetzten Muster No. 10) und im Mittel rund 0,50. Umgekehrt ist die Alkalitätszahl des wasserunlöslichen Anteils der Asche durchweg höher als die der Gesamt-Asche. Sie zeigt jedoch erheb-

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 661.

[2]) Diese Zeitschrift 1905, 9, 142.

[3]) Dies ist mittlerweile von A. Beythien in seiner Abhandlung über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Fruchtsaftaschen und ihrer Alkalität aufgeklärt (diese Zeitschrift 1905, 10, 339).

1. Säfte von roten

No.	Spezif. Gewicht des entgeisteten Saftes bei 15° C	In 100 ccm Saft: Extrakt		Freie Säure		Mineralstoffe			Alkalität der Mineralstoffe = ccm N.-Säure			Alkohol	Verhältnis der Gesamt-Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile derselben	Verhältnis der Gesamt-Alkalität d. Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile
		aus dem spezif. Gewicht berechnet g	direkt ermittelt g	ccm N.-Lauge	als Äpfelsäure berechnet g	gesamte g	wasserlösliche g	wasserunlösliche g	gesamte	wasserlösliche	wasserunlösliche	g	= 100 :	= 100 :
1	1,0201	5,20	4,50	37,0	2,479	0,5624	0,5096	0,0528	6,90	6,10	0,80	1,73	90,6	88,4
2	1,0335	8,66	7,63	40,5	2,714	0,6040	0,5560	0,0480	6,82	6,17	0,65	0,80	92,1	90,5
3	1,0263	6,80	6,25	35,8	2,398	0,5592	0,4776	0,0816	5,80	4,80	1,00	2,10	85,4	82,8
4	1,0198	5,11	4,58	39,0	2,613	0,5900	0,5092	0,0808	6.15	5,20	0,95	2,11	86,3	84,6
5	1,0363	9,39	9,02	38,8	2,599	0,5472	0,4584	0,0888	5,90	4,90	1,00	1,30	83,8	83,1
6	1,0292	7,55	6,88	37,5	2,513	0,5044	0,4192	0,0852	6,00	4,85	1,15	2,01	83,1	80,8
7	1,0188	4,86	4,49	36,0	2,412	0,5640	0,4880	0,0720	5,40	4,60	0,80	3,70	86,5	85,2
8	1,0291	7,51	7,18	37,8	2,533	0,4928	0,4416	0,0512	6,25	5,15	1,10	1,74	89,6	82,4
9	1,0242	6,26	5,52	39,5	2,646	0,6284	0,5784	0,0500	6,50	5,50	1,00	3,89	92,1	88,0
10	1,0215	5,56	5,06	35,8	2,398	0,4624	0,3535	0,1089	4,40	2,80	1,60	2,02	76,4	63,6
11	1,0206	5,31	4,78	37,2	2,492	0,5568	0,4960	0,0608	6,45	5,65	0,80	2,86	89,1	87,6
12	1,0199	5,16	4,60	38,8	2,599	0,6248	0,5744	0,0504	5,95	5,35	0,60	2,47	91,3	89,9
Mittel		**6,45**	**5,87**	**37,8**	**2,583**	**0,5577**	**0,4885**	**0,0692**	**6,04**	**5,08**	**0,95**	**2,23**	**87,2**	**83,9**
Höchst		9,39	9,02	40,5	2,714	0,6284	0,5784	0,1089	6,90	6,17	1,60	3,89	92,1	90,5
Niedrigst		4,86	4,49	35,8	2,398	0,4624	0,3535	0,0480	4,40	2,80	0,60	0,80	76,4	63,6

2. Säfte von schwarzen

No.	Spezif. Gewicht	Extrakt aus spezif. Gew.	Extrakt direkt	ccm N.-Lauge	als Äpfelsäure	Mineralstoffe gesamte	wasserlösliche	wasserunlösliche	Alkalität gesamte	wasserlösliche	wasserunlösliche	Alkohol	= 100 :	= 100 :
13	1,0284	7,35	6,72	59,2	3,966	0,6564	0,5496	0,1068	8,85	6,65	2,20	2,81	83,7	75,1
14	1,0505	13,07	12,91	53,2	3,564	0,8280	0,6900	0,1380	10,25	8,05	2,20	1,50	83,3	78,5
Mittel		**10,21**	**9,82**	**56,2**	**3,765**	**0,7422**	**0,6198**	**0,1224**	**9,55**	**7,35**	**2,20**	**2,16**	**83,5**	**76,8**

liche Schwankungen, die indessen verständlich werden, wenn man berücksichtigt, daß die Bestimmungen in 25 bezw. 50 ccm Saft mit wenigen Milligramm der genannten Bestandteile vorgenommen wurden und daß bei der Umrechnung auf 1 g Substanz jeder geringste und, für sich betrachtet, völlig belanglose Fehler sich in außerordentlich starkem Grade vervielfältigen muß. Das wechselseitige Verhältnis der Alkalitätswerte der verschiedenen Aschenbestandteile wird zur Beurteilung der Naturreinheit eines Saftes mit Vorteil besonders dann herangezogen werden können, wenn gewisse Zusätze mineralischer Natur erfolgt sind, sei es als Folge einer beabsichtigten Konservierung, sei es zum Zwecke der Täuschung, um verdünnte Säfte wieder analysenfest zu machen. Aus naheliegenden Gründen und um den Fälschern nicht Rezepte in die Hände zu liefern, muß ich es mir versagen, in eine nähere Erörterung hierüber einzutreten, wie ich gleichfalls auf die Ableitung weiterer Gesetzmäßigkeiten sowie Aufstellung von bestimmten Normen oder Grenzwerten verzichte. Immerhin gewährt die Kenntnis der Zusammensetzung reiner unverdünnter Säfte einen gewissen Anhalt bei der Reinheitsbeurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln wie Johannisbeerwein, Johannisbeersyrup, Johannisbeermarmelade, die aus Früchten oder Rohsäften d i e s j ä h r i g e r Pressung hergestellt sind.

Johannisbeeren.

Alkalitätszahl, d. i. ccm N.-Säure für 1 g Mineralstoffe			Polarisation im 200 mm-Rohr	Bemerkungen über Herkunft der Beeren und Herstellung der Säfte.
Gesamt-Mineralstoffe	Wasserlösliche Mineralstoffe	Wasser-unlösliche Mineralstoffe		
12,27	11,97	15,15	±0	Beeren hiesiger Gegend. Nach dem Zerdrücken 48 Stunden lose verschlossen aufbewahrt, dann koliert und den Saft nach weiterem 24-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
11,29	11,10	13,54	−2,0°	
10,37	10,05	12,25	−1,1°	
10,42	10,21	11,76	±0	
10,78	10,69	11,26	−2,1°	
11,89	11,09	15,84	−1,5°	
9,59	9,43	11,11	±0	
12,68	11,66	21,48	−2,3°	
10,34	9,51	20,00	±0	Beeren hiesiger Gegend. Nach dem Zerdrücken 24 Stunden lose bedeckt aufbewahrt, dann koliert und den Saft weitere 48 Stunden vergären gelassen; darauf filtriert und analysiert.
9,52	7,92	14,70	−1,2°	
11,58	11,39	13,16	±0	
9,52	9,31	11,91	±0	
10,85	**10,36**	**14,85**	—	
12,68	11,97	21,48	—	
9,52	9,31	11,11	—	

Johannisbeeren.

13,48	12,10	20,60	±0	Beeren hiesiger Gegend. Nach dem Zerdrücken 72 Stunden lose bedeckt aufbewahrt, dann koliert und den Saft nach weiterem 24-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
12,39	11,67	15,94	−2,8°	
12,96	**11,88**	**18,27**	—	

Mit Rücksicht auf die mögliche Verwendung von Johannisbeertrestern bei der Herstellung von Marmeladen wurden weiterhin noch einige Ermittelungen über den Gehalt an Wasser, Trockensubstanz und wasserunlöslichen Stoffen in reifen Früchten verschiedener Größen mit folgendem Ergebnis angestellt:

Zahl der Beeren auf 100 g	183	209	305	483	598	
Wasser	84,9	85,6	84,7	84,0	85,9	%
Trockensubstanz	15,1	14,4	15,3	16,0	14,1	"
Wasserunlösliche Stoffe (Kerne, Schalen etc.)	8,12	6,90	4,55	6,04	7,76	"

Schwarze Johannisbeeren. Die analytischen Daten des Saftes schwarzer Johannisbeeren, der hierorts Handelsartikel ist und als Hausmittel Verwendung findet, sind aus der Tabelle direkt zu ersehen. Die Zusammensetzung zeigt einige Abweichungen von derjenigen des Saftes roter Beeren, insofern als einmal alle Werte eine Erhöhung aufweisen, ferner als die wasserlösliche Asche und deren Alkalität in einem etwas anderen — geringeren — Verhältnis zur Gesamtasche beziehentlich Gesamt-Alkalität stehen. Verallgemeinerungen lassen sich aus den Zahlenwerten der zwei untersuchten Säfte indessen nicht ableiten.

II. Kirschsäfte.

Zur Bereitung der Kirschsäfte wurden vollreife schwarze Kirschen verwendet, die mit den Steinen zerquetscht einige Zeit der Selbstgärung überlassen, dann koliert und filtriert wurden. Die Untersuchung lieferte folgende Ergebnisse:

Kirsch-

No.	Spezif. Gewicht des entgeisteten Saftes bei 15° C	In 100 ccm Saft: Extrakt: aus dem spezif. Gewicht berechnet g	Extrakt: direkt ermittelt g	Freie Säure: ccm N.-Lauge	Freie Säure: als Äpfelsäure berechnet g	Mineralstoffe: gesamte g	Mineralstoffe: wasserlösliche g	Mineralstoffe: wasser-unlösliche g	Alkalität der Mineralstoffe = ccm N.-Säure: gesamte	Alkalität: wasserlösliche	Alkalität: wasser-unlösliche	Alkohol g	Verhältnis der Gesamt-Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile derselben = 100:	Verhältnis der Gesamt-Alkalität d. Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile = 100:
1	1,0716	18,57	18,62	7,8	0,523	**0,4768**	0,3980	0,0788	**5,10**	4,00	1,10	**2,74**	83,4	82,3
2	1,0742	19,27	19,49	5,4	0,362	**0,5980**	0,5128	0,0852	**6,70**	5,45	1,25	**2,56**	85,7	81,3
3	1,0662	17,16	17,05	6,8	0,456	**0,7264**	0,6224	0,1040	**7,50**	5,90	1,60	**2,34**	85,7	78,7
4	1,0751	19,50	19,80	5,8	0,389	**0,5888**	0,5184	0,0704	**6,25**	5,15	1,10	**1,79**	88,0	82,4
5	1,0665	17,25	17,42	10,2	0,683	**0,5720**	0,4792	0,0928	**6,00**	5,00	1,00	**2,42**	83,8	83,3
6	1,0669	17,35	17,23	8,2	0,549	**0,6324**	0,5424	0,0900	**6,75**	5,75	1,00	**2,60**	85,8	85,2
7	1,0733	19,04	20,08	9,0	0,603	**0,7368**	0,6040	0,1328	**7,50**	6,00	1,50	**2,66**	82,0	80,0
8	1,0521	13,48	13,99	11,2	0,750	**0,5016**	0,4288	0,0728	**5,30**	4,30	1,00	**2,35**	85,5	81.1
			Mittel	**8,05**	**0,5394**	**0,6041**	**0,5183**	**0,0908**	**6,39**	**5,20**	**1,19**	**2,48**	**85,0**	**81,8**
			Höchst	11,2	0,750	0,7368	0,6224	0,1328	7,50	6,00	1,60	2,74	88.0	85.2
			Niedrigst	5,4	0,362	0,4768	0,3980	0.0704	5,10	4,00	1,00	1.79	82,0	78.7

Die erhaltenen Ergebnisse decken sich im allgemeinen mit denen der im vorigen Jahre untersuchten 19 selbst hergestellten Säfte [1]). Während der mittlere Säuregehalt und die Alkalität der Asche nahezu gleiche Werte lieferten, zeigt der mittlere Aschengehalt der diesjährigen Säfte eine geringe Erhöhung, die Alkalitätszahl indessen eine unbedeutende Erniedrigung. Die letztere schwankt bei der Gesamtasche sowie der wasserlöslichen Asche in sehr engen Grenzen (10,18 bis 11,20 bezw. 9,46 bis 10,62), diejenige der wasserunlöslichen Asche weist dagegen aus den vorher genannten Gründen auch hier größere Schwankungen auf. Dieselben Regelmäßigkeiten, wie sie für die Johannisbeersäfte festgestellt wurden, sind bei den Kirschsäften anzutreffen; denn sowohl die Alkalitätszahl der wasserlöslichen Asche ist durchweg niedriger als diejenige der Gesamtasche (höchst 0,86, niedrigst 0,07, Mittel 0,46), als auch zeigt das Verhältnis von Gesamtalkalität zum wasserlöslichen Anteile derselben in allen Fällen geringere Werte, als diejenige von Gesamtasche zur wasserlöslichen Asche. Der weitere Verfolg und Ausbau dieser Beziehungen in Verbindung mit einer weitergehenden Zerlegung der Aschenbestandteile wird voraussichtlich wertvolle Ergebnisse zeitigen, welche die Grundlagen für die Beurteilung der Fruchtsäfte zu festigen vermögen.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 666.

säfte.

Alkalitätszahl, d. i. ccm N.-Säure für 1 g Mineralstoffe			Polarisation im 200 mm-Rohr	Bemerkungen über Herkunft der Kirschen und Herstellung der Säfte
Gesamt-Mineralstoffe	wasserlösliche Mineralstoffe	wasser-unlösliche Mineralstoffe		
10,70	10,05	13,96	—2,1°	Mit den Steinen zerquetscht, 48 Stunden lose bedeckt aufbewahrt, dann koliert und den Saft nach weiterem 48-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
11,20	10,62	14,67	—1,5°	
10,32	9,46	15,39	—8,6°	
10,61	9,93	15,62	—1,7°	
10,50	10,43	10,79	—3,4°	Mit den Steinen zerquetscht, 72 Stunden lose bedeckt stehen gelassen, dann koliert und am folgenden Tage filtriert und verarbeitet.
10,67	10,60	11,11	—3,6°	
10,18	9,93	11,29	—4,1°	
10,57	10,03	13,74	—2,2°	
10,59	**10,14**	**13,82**	—	Bei 19 vorjährigen Säften wurden im Mittel gefunden: 0,5393 g Freie Säure, 0,5652 g Gesamt-Mineralstoffe und 6,22 ccm N.-Säure entsprechende Alkalität der Asche, entsprechend der Alkalitätszahl 11,00.
11,20	10,62	15,62	—	
10,18	9,46	10,79	—	

III. Heidelbeersäfte.

Mit Rücksicht auf die Verwendung des Saftes der Heidelbeeren zur Herstellung von Heidelbeerwein und alkoholfreien Erfrischungsgetränken erschien es erwünscht, die entsprechenden Verhältnisse auch an reinen Säften dieser Früchte klarzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die 10 verschiedenen Säfte untersucht, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle niedergelegt sind.

Da es sich um Beeren eines begrenzten Gebietes handelt, sind, wie zu erwarten stand, größere Schwankungen in der Zusammensetzung der Säfte nicht festzustellen gewesen. Gesamtasche, ebenso die lösliche und unlösliche Asche zeigen nur unerhebliche Abweichungen voneinander; das gleiche gilt für die Alkalität der einzelnen Aschenbestandteile. Das Verhältnis von Gesamtasche zum wasserlöslichen Teil derselben, ebenso dasjenige von Gesamt-Alkalität zur wasserlöslichen Alkalität ist niedriger, als bei den vorher erwähnten Fruchtsäften; das letztere Verhältnis ist indessen auch hier regelmäßig niedriger als das erstere. Die Alkalitätszahlen sind im Mittel etwas höhere als bei den Säften der Johannisbeeren und Kirschen. Die Alkalitätszahl der wasserlöslichen Asche ist wiederum durchweg und im Mittel 1,18 niedriger, als die der Gesamt-Asche; diejenige der wasserunlöslichen Asche zeigt dagegen eine noch größere mittlere Erhöhung gegenüber derjenigen der erstgenannten Fruchtsäfte.

Ich sehe auch hier von der Normierung irgendwelcher Grenzzahlen ab, und überlasse es dem Einzelnen, gegebenenfalls die Zahlen in geeigneter Weise zu verwerten.

Heidelbeer-

No.	Spezif. Gewicht des entgeisteten Saftes bei 15° C	In 100 ccm Saft: Extrakt: aus dem spezif. Gewicht berechnet g	Extrakt: direkt ermittelt g	Freie Säure: ccm N.-Lauge	Freie Säure: als Äpfelsäure berechnet g	Mineralstoffe: gesamte g	Mineralstoffe: wasserlösliche g	Mineralstoffe: wasserunlösliche g	Alkalität der Mineralstoffe = ccm N.-Säure: gesamte	Alkalität: wasserlösliche	Alkalität: wasserunlösliche	Alkohol g	Verhältnis der Gesamt-Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile derselben =100:	Verhältnis der Gesamt-Alkalität d. Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile =100:
1	1,0435	11,26	11,51	13,8	0,925	0,2904	0,2360	0,0544	3,40	2,50	0,90	0,11	81,2	73,5
2	1,0263	6,79	7,08	15,3	1,025	0,2892	0,2340	0,0552	3,20	2,30	0,90	2,16	80,9	71,9
3	1,0386	10,00	10,34	17,2	1,152	0,2704	0,2180	0,0524	3,50	2,40	1,10	0,11	80,6	68,6
4	1,0406	10,51	10,65	15,6	1,045	0,2808	0,2296	0,0512	3,25	2,35	0,90	0,19	81,8	72,3
5	1,0406	10,51	10,38	18,2	1,219	0,2568	0,1996	0,0572	3,20	2,20	1,00	0,26	77,7	68,8
6	1,0417	10,79	10,61	15,3	1,025	0,2712	0,2180	0,0532	3,45	2,55	0,90	0,08	80,4	73,9
7	1,0404	10,44	10,19	16,8	1,126	0,2704	0,2096	0,0608	3,05	2,20	0,85	0,26	77,5	72,1
8	1,0286	7,38	7,16	17,5	1,173	0,2752	0,2232	0,0520	3,00	2,20	0,80	0,75	81,1	73,3
9	1,0333	8,61	8,51	16,0	1,072	0,2612	0,2052	0.0560	3,35	2,45	0,90	0,32	78,6	73,1
10	1,0354	9,16	9,16	18,8	1,259	0,2668	0,2076	0,0592	3,25	2,45	0,80	0,43	77,8	75,4
Mittel		9,55	9,56	16,4	1,099	0,2782	0,2181	0,0551	3,27	2,36	0,91	0,47	79,8	72,8
Höchst		11,26	11,51	18,8	1,259	0,2904	0,2360	0,0608	3,50	2,55	1,10	2,16	81,8	75,4
Niedrigst		6,79	7,08	13,8	0,925	0,2568	0,1996	0,0512	3,00	2,20	0,80	0,08	77,5	68,6

IV. Himbeersäfte.

Dieser wichtigste aller Fruchtsäfte wurde mit Rücksicht auf die demselben in jüngster Zeit allseitig geschenkte Beachtung abermals einer näheren Untersuchung unterzogen, um Unterlagen zur Beurteilung von Erzeugnissen aus Säften diesjähriger Pressung zu schaffen. Wie bereits im ersten Jahresberichte der Anstalt und ferner in unserer vorjährigen Publikation über die Beurteilung des Himbeersaftes eingehend klar gelegt ist, halten wir die von Spaeth geschaffenen Normen durchaus nicht für alle Fälle maßgebend; im Gegenteil erklärten wir ausdrücklich, daß es mit Rücksicht auf Rasse, Varietät, Standort, Kulturzustand und Düngung des Bodens, klimatische Verhältnisse usw. — Faktoren, welche von wesentlichem Einfluß auf die Entwickelung und Zusammensetzung der Früchte sind —, notwendig wäre, weiteres Material zusammenzutragen, um dereinst endgültige Normen und Grenzwerte festzulegen. Die Ergebnisse der im vergangenen Jahre untersuchten Rohsäfte sollten uns eine Grundlage für die Beurteilung solcher Erzeugnisse schaffen, die aus vorjährigem Safte hergestellt sind; die Untersuchung diesjähriger Säfte war dann bestimmt, unseren Standpunkt entsprechend zu modifizieren, da vorauszusehen war, daß die heurigen Witterungsverhältnisse Früchte von anderer Zusammensetzung liefern würden. Bevor ich in eine nähere Besprechung der einzelnen Befunde eintrete, möchte ich hier noch einige Berichtigungen einschalten. Hefelmann[1]) legt mir in seiner kürzlich erschienenen Abhandlung über die Grundlagen der Beurteilung des Himbeersyrups in den Mund, ich hätte die Spaeth'sche Grenzzahl von 0,2 % für Asche im Himbeersyrup akzeptiert. Demgegenüber stelle ich fest, daß ich niemals diesen Wert empfohlen

[1]) Zeitschr. öffentl. Chemie 1905, 11, 285.

säfte.

Alkalitätszahl, d. i. ccm N.-Säure für 1 g Mineralstoffe: Gesamt-Mineralstoffe	wasserlösliche Mineralstoffe	wasser-unlösliche Mineralstoffe	Polarisation im 200 mm-Rohr	Bemerkungen über Herkunft der Beeren und Herstellung der Säfte
11,71	10,60	16,54	−5,00	Nach dem Zerdrücken 24 Stunden lose bedeckt aufbewahrt, dann koliert und nach weiterem 24-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
11,07	9,83	16,30	−2,10	2 Tage zerdrückt und lose bedeckt stehen gelassen, dann den Saft abgepreßt und diesen nach 72-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
12,94	10,01	17,18	−3,70	3 Tage zerdrückt stehen gelassen, dann den Saft abgepreßt und diesen nach 24 Stunden filtriert und analysiert.
11,22	10,24	17,58	−3,80	
12,42	11,02	17,48	−3,80	
12,72	11,70	16,92	−5,00	
11,28	10,50	13,98	−4,80	3 Tage zerdrückt aufbewahrt, dann den Saft abgepreßt und diesen nach 48-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
10,90	9,86	15,38	−2,80	
12,82	11,94	16,07	−4,00	
12,18	11,80	13,51	−4,50	
11,98	**10,75**	**16,09**	—	
12,94	11,94	17,48	—	
10,90	9,83	13,51	—	

oder für maßgeblich gehalten habe, vielmehr auf Grund der eigenen Untersuchungen und unter Zugrundelegung der niedrigsten Aschenzahl des Succus für Syrup aus vorjährigem Rohsaft im Minimum 0,17 % Aschengehalt berechnete. Aus Zweckmäßigkeitsgründen normierte ich die Grenzzahl auf 0,165 %. Weiterhin forderte ich, wiederum auf Grund der erwähnten Untersuchungen, eine Alkalität von 2,00 ccm, da der niedrigste Wert für Succus zu 6,28 ccm gefunden wurde. Alles das bezog sich, wie deutlich hervorgehoben, auf Saft vorjähriger Pressung. Unter Zugrundelegung dieser Mindestzahlen wird ein etwaiger Aschengehalt des Zuckers und seine Alkalität einen für den Fabrikanten stets günstigen Ausschlag hervorrufen müssen, nie aber das Gegenteil bewirken können. Den unbegründeten Vorwurf des Übersehens hätte Hefelmann sich somit ersparen können, wenn er meine Ausführungen mit etwas mehr Gründlichkeit verfolgt hätte.

Hinsichtlich der Beschaffung des diesjährigen Untersuchungsmaterials sei erwähnt, daß die unter No. 1 bis 7 der Tabelle aufgezählten Muster auf dem hiesigen Markte gekauft, die übrigen aber wie im Vorjahre seitens hiesiger und auswärtiger Firmen uns auf Ersuchen freundlichst zur Verfügung gestellt wurden. Es handelt sich bei diesen letzten um solches Rohmaterial, wie es der Fruchtsaftpresser zur Verarbeitung angeliefert bekommt. Ob diesem Material eine maßgebliche Bedeutung zugesprochen werden kann, erscheint mir allerdings mehr als zweifelhaft, wenn man die Klagen hört, welche die Saftpressereien in bezug auf die geübte Verwässerung der Beeren anheben. So sind uns die Muster No. 17, 23, 24 und 25 mit dem Bemerken übergeben worden, daß die Beerensendungen einer Verwässerung dringend verdächtig seien. Dieser Verdacht scheint bei den Mustern No. 17, 24 und besonders 25 ohne Frage begründet. Berücksichtigt man, daß besonders bei der Art des Versandes der Beeren in größeren Fässern, die ersteren infolge der eigenen Schwere sich leicht zerdrücken,

so daß nach Ankunft bei Öffnung der Fässer meist eine breiartige Masse zutage tritt, dann wird es verständlich, daß auf dem Wege der chemischen Analyse ein stattgehabter mäßiger Wasserzusatz nachträglich meist nicht nachweisbar sein wird. Da an dem Sammeln und Verkauf der Beeren im großen zahlreiche Einzelpersonen ge-

Himbeer-

No.	Spezif. Gewicht des entgeisteten Saftes bei 15° C	In 100 ccm Saft: Extrakt: aus dem spezif. Gewicht berechnet g	Extrakt: direkt ermittelt g	Freie Säure: ccm N.-Lauge	Freie Säure: als Äpfelsäure berechnet g	Mineralstoffe: gesamte g	Mineralstoffe: wasserlösliche g	Mineralstoffe: wasser-unlösliche g	Alkalität der Mineralstoffe = ccm N.-Säure: gesamte	Alkalität: wasserlösliche	Alkalität: wasser-unlösliche	Alkohol g	Verhältnis der Gesamt-Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile derselben = 100:	Verhältnis der Gesamt-Alkalität d. Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile = 100:
1	1,0212	5,48	5,06	35,8	2,398	0,4360	0,3432	0,0928	5,70	4,10	1,60	2,88	78,7	71,9
2	1,0178	4,60	4,05	24,8	1,661	0,5588	0,4346	0,1242	5,95	4,15	1,80	2,63	77,8	69,7
3	1,0175	4,52	4,04	19,5	1,306	0,4256	0,3512	0,0744	5,25	3,85	1,40	2,49	82,5	73,3
4	1,0162	4,18	3,69	21,8	1,461	0,4624	0,3924	0,0700	5,80	4,40	1,40	2,94	84,9	75,9
5	1,0196	5,07	4,49	31,2	2,090	0,5500	0,4700	0,0800	6,23	4,68	1,55	2,80	85,5	75,1
6	1,0192	4,97	4,66	29,2	1,956	0,5256	0,4432	0,0824	6,65	4,55	2,10	2,86	84,3	68,4
7	1,0187	4,83	4,48	30,8	2,064	0,5584	0,4800	0,0784	6,85	4,95	1,90	2,70	85,9	72,3
8	1,0173	4,47	4,36	33,2	2,224	0,4364	0,3540	0,0824	5,58	3,82	1,76	2,16	81,1	68,5
9	1,0160	4,13	4,00	27,5	1 843	0,4348	0,3600	0,0748	5,65	3,77	1,88	2,27	82,8	66,7
10	1,0196	5,06	4,60	30,8	2,064	0,5100	0,4264	0,0836	6,95	4,95	2,00	2,54	85,0	71,2
11	1,0191	4,91	4,54	33,3	2,233	0,4808	0,4012	0,0796	6,60	4,85	1,75	2,97	83,4	73,5
12	1,0170	4,39	3,81	25,5	1,709	0,4328	0,3712	0,0616	5,90	4,30	1,60	2,54	85,8	73,0
13	1,0175	4,52	4,06	24,3	1,628	0,4068	0,3228	0,0840	5,25	3,35	1,90	3,17	79,3	63,8
14	1,0187	4,83	4,39	33,8	2,265	0,4384	0,3260	0,1124	5,30	3,35	1,95	3,15	74,4	63,2
15	1,0164	4,24	3,80	23,3	1,561	0,3996	0,3126	0,0870	5,45	3,60	1,85	3,53	79,4	66,1
16	1,0178	4,60	4,10	25,3	1,695	0,4032	0,3144	0,0888	5,60	3,70	1,90	3,32	78,0	66,1
17	1,0164	4,24	3,74	22,5	1,508	0,3808	0,2968	0,0840	5,05	3,40	1,65	2,98	78,0	67,3
18	1,0153	3,95	3,44	20,8	1,394	0,4124	0,3348	0,0776	5,55	3,95	1,60	2,91	81,2	71,2
19	1,0169	4,37	3,94	26,3	1,762	0,4568	0,3744	0,0824	5,50	3,80	1,70	2,55	82,0	69,1
20	1,0168	4,34	3,89	25,0	1,675	0,4312	0,3456	0,0856	5,30	3,65	1,65	2,78	80,1	69,0
21	1,0163	4,21	3,84	23,7	1,595	0,3980	0,3218	0,0762	5,40	3,80	1,60	3,99	80,9	70,4
22	1,0158	4,08	3,72	25,5	1,709	0,4156	0,3482	0,0674	5,85	4,15	1,70	3,20	83,8	70,9
23	1,0161	4,16	3,77	21,7	1,454	0,4446	0,3434	0,1012	5,56	3,78	1.78	3,64	77,2	68,0
24	1,0145	3,75	3,37	21,9	1,467	0,3844	0,3180	0,0664	5,15	3,65	1,50	3,91	82,7	70,9
25	1,0138	3,56	3,19	20,8	1,394	0,3482	0,2934	0,0548	5,00	3,60	1,40	2,85	84,3	72,0
Mittel	1,0172	4,44	4,00	26,3	1,764	0,4450	0,3632	0,0818	5,72	4,00	1,72	2,95	81,6	69,9
Höchst	1,0212	5,48	5,06	35,8	2,398	0,5588	0,4800	0,1242	6,95	4,95	2,10	3,99	85,9	75,9
Niedrigst	1,0138	3,56	3,19	19,5	1,306	0,3482	0,2934	0,0548	5,00	3,35	1,40	2,16	74,4	63,2
Mittel vorjähriger Rohsäfte		5,76	5,11	28,3	1,899	0,5668	—	—	7,18	—	—	3,76	—	—

schäftlich beteiligt sind, läßt sich von vornherein eine sichere Garantie für die Naturreinheit des Materials, wie es die großen Pressereien vielfach erwerben, nicht geben; letzteres ist aber der Fall beim Einkauf trockener, unverletzter Beeren. Ob letztere annähernd dem Durchschnitt der großen Lieferungen, wie sie an die Pressereien erfolgen,

säfte.

Alkalitätszahl, d. i. ccm N.-Säure für 1 g Mineralstoffe			Polarisation im 200 mm-Rohr	Bemerkungen über Herkunft der Beeren und Herstellung der Säfte
Gesamt-Mineralstoffe	Wasserlösliche Mineralstoffe	Wasser-unlösliche Mineralstoffe		
13,07	11,94	17,24	−0,5°	Gartenhimbeeren aus der Umgegend von Chemnitz. Nach dem Zerdrücken 2 Tage auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt und nach weiterem 24-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
10,65	9,55	14,37	±0	Waldhimbeeren aus der Umgegend von Chemnitz; genau wie No. 1 behandelt.
12,34	10,96	18,82	−0,6°	Böhmische Waldhimbeeren, 3 Tage auf den Trestern vergoren, den Saft 2 Tage stehen gelassen, dann filtriert und analysiert.
12,54	11,21	20,00	±0	Waldhimbeeren aus der Gegend von Annaberg im Sächsischen Erzgebirge; genau wie No. 3 behandelt.
11,33	9,96	19,38	−0,3°	Böhmische Waldhimbeeren. 7 Tage auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt, filtriert und sofort analysiert.
12,64	10,27	25,48	−0,2°	Beeren aus den Niederlanden; genau wie No. 5 behandelt.
12,27	10,31	24,24	±0	Beeren aus der Gegend von Annaberg: genau wie No. 5 behandelt.
12,79	10,80	21,36	±0	Waldhimbeeren aus dem Bayerischen Wald; genau wie No. 1 behandelt.
12,99	10,47	25,13	−0,2°	Waldhimbeeren aus dem Sächs. Erzgebirge; genau wie No. 1 behandelt.
13,63	11,61	23,92	±0	Waldhimbeeren aus dem Sächs. Erzgebirge. 2 Tage auf den Trestern vergoren, den Saft weitere 3 Tage stehen gelassen, dann filtriert und analysiert.
13,73	12,89	21,99	±0	Waldhimbeeren aus dem Bayerischen Wald; genau wie No. 10 behandelt.
13,63	11,61	25,97	±0	Waldhimbeeren aus Furth im Wald; 3 Tage auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt und nach 2-tägigem Stehen filtriert und analysiert.
12,21	10,38	22,62	±0	Waldhimbeeren aus dem Bayerischen Wald; genau wie No. 1 behandelt.
12,09	10,28	17,53	±0	Waldhimbeeren aus Waldkirchen bei Zschopau. 4 Tage auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt und nach 24-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
13,85	11,52	22,84	±0	Waldhimbeeren aus dem Bayerischen Wald; genau wie No. 1 behandelt.
13,89	11,77	21,40	±0	Waldhimbeeren aus Vilshofen a. d. Donau. 1 Tag auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt und nach 24-stündigem Stehen filtriert und analysiert.
13,26	11,45	19,64	±0	Waldhimbeeren aus Furth im Wald; genau wie No. 16 behandelt. (Seitens des Empfängers als eines Wasserzusatzes verdächtig bezeichnet.)
13,46	11,80	20,62	±0	Waldhimbeeren aus Kötzting im Bayer. Wald; genau wie No. 16 behandelt.
12,04	10,15	20,63	±0	Sächsische Waldhimbeeren aus Mulda bei Freiberg; genau wie No. 16 behandelt.
12,29	10,56	19,28	±0	
13,57	11,81	21,00	±0	Succus aus bayerischen Waldhimbeeren.
14,08	11,92	25,22	±0	Succus aus sächsischen Waldhimbeeren.
12,51	11,01	17,59	±0	Succus aus bayerischen Waldhimbeeren. Die Beeren enthielten so viel Flüssigkeit, daß den Empfängern der Verdacht einer stattgehabten Verwässerung auftrat.
13,40	11,48	22,60	±0	
14,36	12,27	25,55	±0	
12,85	**11,01**	**21,03**	—	
14,36	12,89	25,97	—	
10,65	9,55	14,37	—	
12,67	—	—	—	

entsprechen, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden; es ist aber unbedenklich anzunehmen für Waldhimbeeren einer und derselben Gegend, da hier Bodenbeschaffenheit und klimatische Verhältnisse die gleichen sind. Unwahrscheinlich ist dies jedoch für Kulturhimbeeren deren Zusammensetzung vollständig abhängig sein wird von den besonderen Bedingungen, unter denen sie erzeugt sind. Letztere kommen indessen nach unseren Informationen für die Herstellung von Himbeersyrup wenigstens in hiesiger Gegend nicht in Frage.

Betrachtet man das diesjährige Untersuchungsmaterial unter den obigen Gesichtspunkten, dann läßt sich mit Bestimmtheit behaupten, daß die Zugrundelegung der niedrigsten Werte bei der Beurteilung diesjähriger Himbeersyrupe keine Härten in sich schließt, im Gegenteil dem Fabrikanten nur günstig ist. Läßt man die zweifellos verwässerten Muster No. 17, 24 und 25 außer Betracht, dann ergibt sich für die Asche in 100 ccm Succus als niedrigster Wert 0,393 g und für die Alkalität derselben ein Verbrauch von 5,25 ccm N.-Säure. Ein normal zusammengesetzter Himbeersyrup (7 Teile Succus und 13 Teile Zucker) würde somit mindestens 0,138 g Asche bei einer Alkalität von 1,84 ccm N.-Säure aufweisen müssen. Die Mittelwerte liegen diesjährig ganz allgemein erheblich tiefer als bei den Säften vorjähriger Pressung; die Konzentration des Saftes ist demzufolge eine wesentlich geringere. Rechnerisch würden sich unter Zugrundelegung der vorjährigen Mittelwerte aus gefundenem Extrakt, Asche, Gesamt-Alkalität und Gärungsalkohol bei den diesjährigen Säften Wasserzusätze zu 21,7, 21,5, 20,3 und 21,5 % ergeben. Da die vier Berechnungen zu nahezu dem gleichen Resultat führen, ergibt sich weiterhin, daß das Verhältnis der einzelnen Stoffgruppen zueinander sich nur wenig geändert hat. Der diesjährige Saft erweist sich gegenüber dem vorjährigen um rund $^1/_5$ seines Volumens verdünnter, und hierauf hat man bei der Beurteilung gebührende Rücksicht zu nehmen.

Das Verhältnis von Gesamtasche zum wasserlöslichen Teil schwankt innerhalb der Grenzen 100 : 74,4 bis 85,9, dasjenige von Gesamt-Alkalität zur wasserlöslichen Alkalität beträgt 100 : 63,2 bis 75,9; letzteres ist auch hier wieder durchweg geringer als ersteres.

Die Alkalitätszahl der Gesamtmineralsubstanz bewegt sich zwischen 10,65 und 14,36 und beträgt im Mittel 12,85 (die vorjährigen Zahlen waren 11,23—14,35, Mittel 12,67); diejenige der wasserlöslichen Mineralsubstanz liegt gleichfalls in engen Grenzen und ist auch hier in allen Fällen wieder niedriger als die erstgenannte. Diejenige der wasserunlöslichen Aschenbestandteile endlich ist wieder durchweg erheblich höher als die beiden vorgenannten. Dieselbe Regelmäßigkeit wie sie bei den vorher beschriebenen Fruchtsaftarten festgestellt wurde, ist auch hier zu beobachten, wenngleich das Verhältnis der einzelnen Stoffgruppen zueinander eine Verschiebung erfahren hat. Im Übrigen ergibt sich alles Nähere aus der Tabelle.

Bei dem Mangel an Angaben über die Menge der wasserunlöslichen Stoffe in frischen Früchten wurden auch in dieser Richtung einige Untersuchungen angestellt, zumal die Erfahrung lehrte, daß seitens der Marmeladenfabrikanten vielfach Himbeertrester zur Fabrikation jener Erzeugnisse verwendet wurden, ohne daß die dadurch herbeigeführte Minderwertigkeit entsprechend deklariert wurde. Wiederholt hatten wir uns gutachtlich darüber zu äußern, ob solche Marmeladen mit 11 oder mehr Prozenten unlöslicher Stoffe aus unveränderten Himbeeren oder unter Verwendung von Himbeertrestern — Stoffen, denen Teile der wertbestimmenden Substanzen entzogen sind — hergestellt seien. Es ist eine Gepflogenheit des Fabrikanten von Himbeersyrup bei Beanstandungen wegen Verwässerung seiner Fabrikate die Schuld mit Vorliebe schon verwässerten Beeren beizumessen, hingegen behaupten die Fabrikanten von Himbeermarmelade bei Beanstandungen wegen Verwendung von Trestern: die verarbeiteten

Beeren seien zu trocken gewesen und dadurch sei der höhere Gehalt an unlöslichen Stoffen zu erklären. Beide Arten von Fabrikanten entpuppen sich indessen vielfach als eine und dieselbe Person. Um die Haltlosigkeit letzterer Behauptungen sicher feststellen zu können, wurden bei einer Reihe der zu obigen Versuchen verwendeten Himbeeren deren Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen mit folgendem Ergebnis ermittelt:

A. Gartenhimbeeren (Muster No. 1).

						Mittel
Gewicht von 100 Früchten	150	157	194	239	240 g	—
Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen	5,12	5,04	4,55	4,34	4,32	4,67 %

B. Waldhimbeeren.

Muster No.	2	3	4	5	6	7
Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen	8,51	9,68	9,72	10,20	9,46	9,81 %
Muster No.	9	10	16	17	18	Mittel
Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen	8,54	8,16	11,40	10,12	9,09	9,52 %

Von den Gartenhimbeeren wurden große und kleine Früchte gesondert untersucht. Es ergab sich einerseits, daß der Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen mit der Größe, bezw. dem Gewichte der Beeren abnimmt, andererseits, daß der prozentuale Gehalt wesentlich niedriger liegt als bei den an sich kleineren Waldhimbeeren. Bei letzteren wurde der Gehalt an genannten Stoffen zwischen 8,16 und 11,4 % gefunden; er beträgt im Mittel der 11 Bestimmungen 9,52 %. Bei vorjährigen Beeren bestimmte ich in zwei Fällen den entsprechenden Anteil zu 10,3 und 11,6 %. Legt man diesen letzteren Wert als Höchstwert zugrunde, dann würde eine reine Himbeermarmelade, die, aus gleichen Teilen Beeren und Zucker bestehend, bis zur dicklichen Konsistenz eingekocht ist, an wasserunlöslichen Stoffen höchstens etwa 6,5 % aufweisen dürfen. Höhere Gehalte deuten auf die Verwendung von Trestern hin, das heißt von Beeren, denen ein Teil des Saftes bereits entzogen war. Selbstverständlich ist der jeweilige Wasser- und Zuckergehalt in der Marmelade zu berücksichtigen und danach der Wert entsprechend. zu modifizieren.

V. Brombeersäfte.

Die Möglichkeit einer ausgedehnteren Verwendungsart des Saftes der Brombeeren regte die Untersuchung der in der nachfolgenden Tabelle vereinigten 14 verschiedenen Rohsäfte an.

Wie die Zahlen lehren, ähnelt der Brombeersaft in mancher Hinsicht dem Himbeersaft. Der mittlere Aschengehalt ist fast gleich, doch überwiegt bei ersterem der wasserunlösliche Teil ein wenig; die mittlere Gesamtalkalität ist bei ersterem gleichfalls ein wenig höher, die Alkalität der unlöslichen Asche dagegen zeigt schon erheblichere Unterschiede. Bei den Alkalitätszahlen begegnet man auch hier wieder den gleichen Regelmäßigkeiten, wie sie bei den vorher genannten Säften festgestellt wurden, desgleichen bei den Verhältniszahlen der verschiedenen Anteile der Mineralstoffe nebst Alkalität derselben, wenngleich auch hier eine gewisse Verschiebung nicht zu verkennen ist. Bemerkenswert ist, daß sich bei den Früchten verschiedener Standorte prinzipielle Unterschiede in der Zusammensetzung nicht ergeben haben. Die mit den fortlaufenden Nummern 1 bis 11 versehenen Früchte entstammen der näheren und weiteren Umgebung der Stadt Chemnitz, während die mit den Nummern 12—14 versehenen auf südhannoverschem Boden gewachsen sind. Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf die Tabelle verwiesen werden.

Brom-

No.	Spezif. Gewicht des entgeisteten Saftes bei 15° C	In 100 ccm Saft: Extrakt: aus dem spezif. Gewicht berechnet g	Extrakt: direkt ermittelt g	Freie Säure: ccm N.-Lauge	Freie Säure: als Äpfelsäure berechnet g	Mineralstoffe: gesamte g	Mineralstoffe: wasserlösliche g	Mineralstoffe: wasser-unlösliche g	Alkalität der Mineralstoffe = ccm N.-Säure: gesamte	Alkalität: wasserlösliche	Alkalität: wasser-unlösliche	Alkohol g	Verhältnis der Gesamt-Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile derselben = 100:	Verhältnis der Gesamt-Alkalität d. Mineralstoffe zum wasserlösl. Anteile = 100:
1	1,0156	4,03	3,48	20,5	1.374	**0,4576**	0,3512	0,1064	**5,65**	3,65	2,00	2,55	76,7	64.6
2	1,0155	4,00	3,54	21,0	1,407	**0,4064**	0,3192	0,0872	**5,75**	3,75	2,00	2,72	78,5	65.2
3	1,0160	4,13	3,57	18,0	1,206	**0,4412**	0,3444	0,0968	**5,90**	3,65	2,25	2,40	78,1	61.7
4	1,0159	4,11	3,51	19,2	1,286	**0,4260**	0,3288	0,0972	**5,85**	3,60	2,25	2,48	77,2	61,5
5	1,0316	8,17	7,75	22,3	1,494	**0,4416**	0,3400	0,1016	**5,60**	3,45	2,15	0,71	77,0	61,6
6	1,0268	6,93	6,69	18,3	1,226	**0,4440**	0,3544	0,0896	**5,80**	3,70	2,10	0,99	79,8	63,8
7	1,0277	7,16	7,00	17,3	1,159	**0,3976**	0,3104	0,0872	**5,15**	3,05	2,10	1,12	78,1	59,2
8	1,0298	7,70	7,55	12,3	0,824	**0,5008**	0,4156	0,0852	**5,85**	4,05	1,80	0,58	83,0	69,2
9	1,0158	4,08	3,49	15,6	1,045	**0,4632**	0,3808	0,0824	**6,35**	4,25	2,10	2,51	82,2	66,9
10	1,0164	4,24	3,65	15,8	1,059	**0,4560**	0,3560	0,1000	**6,10**	3,80	2,30	2,45	78,1	62,3
11	1,0172	4,44	4,11	15,3	1,025	**0,4324**	0,3252	0,1072	**5,85**	3,45	2,40	2,37	75,2	58,6
12	1,0243	6,28	5,68	20,5	1,374	**0,4572**	0,3428	0,1144	**6,25**	4,05	2,20	0,64	75,0	64,8
13	1,0228	5,89	5,16	22,5	1,508	**0,4524**	0,3412	0,1112	**5,80**	3,55	2,25	0,69	75,4	61,2
14	1,0216	5,58	4,92	22,8	1,527	**0,4136**	0,3088	0,1048	**5,65**	3,55	2,10	0,74	74,7	62,8
Mittel	**1,0212**	**5,48**	**5,01**	**18,7**	**1,251**	0,4421	**0,3442**	**0,0979**	**5,88**	**3,68**	**2,15**	**1,64**	**77,9**	**63,1**
Höchst	1,0316	8,17	7,75	22,8	1,527	0,5008	0,4156	0,1144	6,35	4,25	2,40	2,72	83,0	69.2
Niedrigst	1,0155	4,00	3,48	12,3	0,824	0,3976	0,3088	0.0824	5,15	3,05	1,80	0,58	74.7	58.6

Chemnitz, im September 1905.

Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.

Von

A. Beythien und **L. Waters.**

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Wir haben im Laufe dieses Jahres 22 Himbeerrohsäfte selbst gepreßt und untersucht. Das dazu erforderliche Beerenmaterial wurde wieder wie in den früheren Jahren pfundweise in der Markthalle oder kleineren Obsthandlungen angekauft, um möglichst zahlreiche durch Herkunft, Witterung und Bodenbeschaffenheit bedingte Verschiedenheiten berücksichtigen zu können. Im Gegensatz zu Hefelmann[1]), welcher derartigem Material „eine maßgebliche Bedeutung nicht zusprechen zu können“ glaubt, sind wir nach wie vor der Ansicht, daß die Zusammensetzung von Beerenfrüchten gerade an derartigen Einzelproben untersucht werden muß, weil bei Herstellung der großen Saftmengen in den Fruchtsaftpressereien die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung mehr oder weniger verwischt und ausgeglichen werden. Auf diese

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, **11**, 282.

säfte.

Alkalitätszahl, d. i. ccm N.-Säure für 1 g Mineralstoffe: Gesamt-Mineralstoffe	wasserlösliche Mineralstoffe	wasser-unlösliche Mineralstoffe	Polarisation im 200 mm-Rohr	Bemerkungen über Herkunft der Beeren und Herstellung der Säfte
12,35	10,39	18,80	±0	Beeren aus der Umgegend von Chemnitz. Nach dem Zerdrücken 2 Tage auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt und nach weiterem 48-stündigen Stehen filtriert und analysiert.
14,15	11,75	22,94	±0	Beeren aus der Gegend von Waldheim. (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,37	10,59	23,24	±0	Beeren aus der Gegend von Gehringswalde. (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,73	10,95	23,05	±0	
12,68	10,15	21,16	−1,1°	Beeren aus der Umgegend von Chemnitz. (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,07	10,44	23,44	−0,4°	Beeren aus der Gegend von Gehringswalde. (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
12,95	9,82	24,08	−0,9°	
11,68	9,74	21,13	−0,9°	Gartenbrombeeren aus Sachsen. (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,72	11,16	25,49	±0	Beeren aus der Gegend von Stauchlitz (Sachsen). (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,38	10,67	23,00	±0	Beeren aus der Gegend von Roehlitz (Sachsen). (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,53	10,60	22,39	±0	Beeren unbekannter Herkunft. (Beeren genau wie No. 1 behandelt.)
13,67	11,81	19,23	−0,8°	Beeren aus der Gegend von Göttingen. Nach dem Zerdrücken 3 Tage auf den Trestern vergoren, dann den Saft abgepreßt und sofort analysiert.
12,82	10,40	20,28	±0	Beeren von der Oberweser (Umgegend von Münden); genau wie No. 12 behandelt.
13,66	11,50	20,04	−0,3°	
13,19	**10,69**	**21,96**	—	
14,15	11,81	25,49	—	
11,68	9,74	18,80	—	

Schwankungen aber kommt es uns vor allem an bei einer Industrie, welche vielfach noch im kleinen Maßstabe mit Kochtöpfen und Glastrichtern arbeitet und auf welche das Beispiel der Weinstatistik keineswegs übertragen werden kann.

Die angekauften Himbeeren wurden zerdrückt, bis zur vollendeten Gärung hingestellt und dann kräftig ausgepreßt.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

No.	In 100 ccm Rohsaft: Asche g	Alkalität der Asche ccm N.-Säure	Alkalitätszahl = ccm N.-Säure für 1 g Asche	Auf 35%-igen Himbeersyrup berechnet: Asche g	Alkalität der Asche = ccm N.-Säure
1	0,426	5,16	12,1	0,149	1,806
2	0,400	5,30	13,3	0,140	1,855
3	0,409	5,32	13,0	0,143	1,862
4	0,416	5,40	13,0	0,146	1,890
5	0,460	5,52	12,0	0,161	1,932
6	0,462	5,54	12,0	0,162	1,939
7	0,442	5,62	12,7	0,155	1,967
8	0,526	5,66	10,7	0,184	1,981

No.	In 100 ccm Rohsaft: Asche g	In 100 ccm Rohsaft: Alkalität der Asche ccm N.-Säure	Alkalitätszahl = ccm N.-Säure für 1 g Asche	Auf 35%-igen Himbeersyrup berechnet: Asche g	Auf 35%-igen Himbeersyrup berechnet: Alkalität der Asche = ccm N.-Säure
9	0,485	5,74	11,8	0,170	2,009
10	0,435	5,76	13,2	0,152	2,016
11	0,478	5,76	12,1	0,167	2,016
12	0,439	5,80	13,2	0,154	2,030
13	0,464	5,80	12,5	0,162	2,030
14	0,480	5,82	12,1	0,168	2,037
15	0,531	5,82	10,6	0,186	2,037
16	0,473	5,84	12,3	0,166	2,044
17	0,476	5,92	12,4	0,167	2,072
18	0,479	5,95	12,4	0,168	2.083
19	0,588	6,01	10,2	0,206	2,103
20	0,598	6,18	10,3	0,209	2,163
21	0,602	6,48	10,7	0,211	2,268
22	0,560	7,64	13,6	0,196	2,674
Mittel	**0,483**	**5,81**	**12,0**	**0,169**	**2,037**

Bei 13 der vorstehenden Säfte führten wir ausführliche Aschenanalysen nach den bereits früher[1]) beschriebenen Verfahren aus.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

No.	Asche g in 100 ccm	Alkalität der Asche = ccm N. Säure	In der Asche: Kali (K_2O) %	Kalk (CaO) %	Magnesia (MgO) %	Eisen- und Tonerde-phosphate %	Kieselsäure (SiO_2) %	Phosphorsäure (P_2O_5) %	Schwefelsäure (SO_3) %	Chlor (Cl) %	Alkalitätszahl = ccm N.-Säure für 1 g Asche: gefunden	berechnet
1	0,426	5,16	47,43	6,69	4,70	5,79	0,83	3,13	6,01	1,52	12,10	11,96
1a	0,435	5,26	44,10	5,87	5,12	5,55	0,46	3,25	5,09	1,39	12,10	11,40
2	0,400	5,30	48,15	6,50	6,94	1,98	0,90	3,89	4,50	1,26	13,30	13,40
3	0,409	5,32	47,60	8,83	4,36	4,23	0,81	4,36	4,39	1,47	13,00	12,67
5	0,460	5,52	43,21	6,57	7,53	1,48	0,76	4,88	4,22	1,95	12,00	12,19
7	0,442	5,62	49,29	7,87	4,60	4,12	0,85	5,66	4,27	1,55	12,70	12,45
8	0,526	5,66	46,13	7,45	5,63	1,62	0,26	8,18	4,48	1,31	10,70	11,43
9	0,485	5,74	46,25	7,96	4,04	2,40	0,55	3,67	5,06	1,27	11.80	11,72
11	0,478	5,76	46,01	5,94	7,73	2,10	0,59	7,95	3,80	1,31	12,10	12,15
14	0,480	5,82	44,51	9,37	5,36	3,22	0,65	7,35	4,97	1,45	12,10	11,67
17	0,476	5,92	48,03	7,55	5,26	5,44	0,27	7,23	3,26	1,30	12,40	12,27
20	0,598	6,18	43,28	10,07	4,47	5,14	0,45	12,16	3,69	1,21	10,30	10,30
22a	0,541	6,83	49,75	7,29	4,83	2,21	0,29	2,85	5,05	1,28	12,62	13,12

Auch diese Werte bestätigen die Ergebnisse unserer früheren Analysen, nach welchen das Verhältnis von Asche zu Alkalität im allgemeinen nicht unter 1:10 herabsinkt, und man wird daher mit Sicherheit annehmen können, daß eine wesentlich geringere Verhältniszahl durch fremde Einflüsse hervorgerufen worden ist. Allerdings

[1]) Diese Zeitschrift 1905, **10**, 339.

ist ein Wasserzusatz nicht hierhin zu rechnen, da durch ihn alle Aschenbestandteile in gleichem Maße verändert werden, und es ist insofern nicht einzusehen, wie diese Verhältniszahl zum Nachweise einer Wässerung herangezogen werden könnte.

Was schließlich den Aschengehalt des Zuckers anbetrifft, welchem Hefelmann eine so große Bedeutung beimißt, so stimmen wir Lührig darin völlig bei, daß dieses Bedenken für die Nahrungsmittelkontrolle durchaus belanglos erscheint, da der Aschengehalt des Zuckers für den Produzenten günstig ist. Zu einer ungerechten Beanstandung können wir durch ihn nicht geführt werden, sondern höchstens zu einer unberechtigten Nichtbeanstandung. Aber vor der sind wir bekanntlich bei keinem Erzeugnis der Nahrungsmittelindustrie sicher. Trotzdem haben wir doch eine Anzahl im hiesigen Handel befindlicher Zuckersorten auf Menge und Alkalität ihrer Mineralstoffe mit nachfolgendem Erfolge geprüft:

No.	Herkunft	Bezeichnung	Mineralstoffe	Alkalität
1	Gutschdorf	Raffinade I	0,007 %	0,03 ccm N.-Lauge
2	Halle	Patent-Würfel	0,010 „	0,16 „ „
3	Klettendorf	Würfel	0,011 „	0,06 „ „
4	Holland	„	0,012 „	0,04 „ „
5	„	Raffinade	0,014 „	0,05 „ „
6	Langelütje	Lompen	0,014 „	0,09 „ „
7	Jauer	Lompen I	0.020 „	0,18 „ „
8	„	Lompen II	0,030 „	0,26 „ „
9	Gutschdorf	Lompen	0,030 „	0,21 „ „
10	Alten	Raffinade	0,030 „	0,30 „ „

In der Asche von No. 8 wurden 32,74 % Schwefelsäure (SO_3) ermittelt, während die vollständige Aschenanalyse von Nr. 10 folgende Zusammensetzung ergab.

Kaliumoxyd (K_2O)	28,96 %	Phosphorsäure (P_2O_5)	0,93 %
Calciumoxyd (CaO)	21,70 „	Schwefelsäure (SO_3)	12,40 „
Magnesia (MgO)	1,45 „	Chlor (Cl)	0,37 „
Sand	13,33 „	Kohlensäure (CO_2)	22,86 „

Es ergibt sich hieraus, daß die Zuckerasche im Gegensatz zu der Asche der Fruchtsäfte arm an Phosphorsäure und Alkalien, hingegen reich an Schwefelsäure und Kalk ist. Im übrigen kann bei ihrer geringen Menge von einer näheren Besprechung abgesehen werden.

Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.

Von

A. Juckenack.

Mitteilung aus der Staatlichen Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk Berlin.

Im Laufe dieses Jahres wurden im Laboratorium der hiesigen Anstalt 11 Himbeerrohsäfte aus in der Provinz Brandenburg geernteten Himbeeren gepreßt und nach der Vergärung im Verhältnis von 13 Teilen Zucker auf 7 Teile Rohsaft zum Syrup verkocht. Das beim Verkochen verdampfte Wasser wurde dem Syrup wieder zugesetzt und darauf die Untersuchung in der üblichen Weise ausgeführt.

Die Himbeeren zum Saft No. 6 stammten aus Lichterfelde, die übrigen 10 Rohsäfte aus der Umgebung von Werder und zwar aus Himbeerkulturen. Die Beeren, aus denen der Saft No. 7 hergestellt wurde, sind im Großbetriebe an einem Regentage gesammelt worden.

Den Rohsäften No. 2 und 11 sind vor der Vergärung je 2 % Zucker zugesetzt worden.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

I. Himbeer-Rohsäfte (vergoren).

No.	Spezifisches Gewicht bei 15°	Extrakt	Mineralstoffe	Alkalität (= ccm N.-Säure für 100 g Saft)	Säure, als Äpfelsäure g in 100 g	Alkohol	
		g in 100 g	g in 100 g			Gew.-%	Vol.-%
1	1,0123	4,10	0,4426	4,86	1,541	2,01	2,58
2	1,0150	5,25	0,5070	6,30	2,154	3,07	3,93
3	1,0160	4,92	0,5196	6,61	1,883	1,79	2,30
4	1,0157	4,80	0,4728	5,22	1,873	1,68	2,16
5	1,0138	4,57	0,4902	5,72	1,531	2,24	2,86
6	1,0145	4,62	0,4620	5,36	1,976	1,96	2,51
7	1,0105	4,00	0,4478	5,11	1,544	2,79	3,56
8	1,0090	3,77	0,4302	5,07	1,451	3,14	4,00
9	1,0096	3,82	0,4070	4,21	1,497	3,14	4,00
10	1,0103	4,22	0,5030	4,85	1,568	3,43	4,36
11	1,0130	4,52	0,5108	5,86	1,729	2,57	3,28

Aus diesen 11 Säften sind die nachstehenden Syrupe No. 1—11 hergestellt worden, wobei die Nummern der Syrupe aus den gleichen Rohsaft-Nummern hergestellt worden sind. Der Syrup No. 12 ist aus dem Safte von Thüringer Waldhimbeeren hergestellt worden. Das verdampfte Wasser ist bei diesem Syrup nicht wieder zugesetzt worden.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

II. Himbeer-Syrupe.

No.	Spezifisches Gewicht bei 15°	In 100 g Syrup			Auf Muttersaft berechnet		Alkohol	
		Extrakt g	Mineralstoffe g	Alkalität (= ccm N.-Säure)	Mineralstoffe Gew.-%	Alkalität (= ccm N.-Säure für 100 g	Gew.-%	Vol.-%
1	1,3271	66,29	0,1776	1,86	0,5268	5,52	0,32	0,53
2	1,3274	66,58	0,2088	2,16	0,6248	6,46	0,80	1,34
3	1,3301	66,90	0,1752	2,02	0,5293	6,10	0,56	0,93
4	1,3333	67,36	0,1604	1,72	0,4914	5,27	0,48	0,80
5	1,3320	67,25	0,1828	2,10	0,5582	6,41	0,64	1,07
6	1,3357	67,80	0,1840	2,12	0,5714	6,58	0,55	0,93
7	1,3330	67,51	0,1864	1,78	0,5737	5,48	0,84	1,41
8	1,3298	66,94	0,1712	1,74	0,5178	5,31	0,72	1,20
9	1,3323	67,34	0,1744	1,81	0,5340	5,54	0,72	1,20
10	1,3360	68,01	0,1876	1,92	0,5864	6,00	0,88	1,48
11	1,3405	68,57	0,2192	2,60	0,6974	8,27	0,55	0,93
12	1,3620	71,96	0,2236	2,34	0,7977	8,35	0,51	0,87

Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.

Von

E. Baier.

Mitteilung aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg in Berlin.

Im nachfolgenden berichten wir über die Zusammensetzung einiger selbstbereiteten diesjährigen Himbeerrohsäfte sowie der daraus bereiteten Himbeersyrupe. Beim Auspressen haben wir die Vorpresse und die Hauptpresse getrennt aufgefangen und außerdem noch eine doppelte Nachpresse hergestellt. Wir bedienten uns dabei folgenden Verfahrens:

Die Vorpresse wurde durch leichten Druck der Presse gewonnen, die Hauptpresse durch Zerreißen des Rückstandes in der Fleischhackmaschine und starke Auspressung, die Nachpresse a durch Auspressung des Rückstandes von der Hauptpresse, nachdem dieser mit der Hälfte seines Gewichts mit Wasser vermischt war und die Nachpresse b durch Wiederholung dieses Verfahrens.

Der Syrup wurde nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches unter Verwendung eines Gemisches von gleichen Teilen Vor- und Hauptpresse bereitet.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

Herkunft der Beeren	Gegenstand der Untersuchung	Spezif. Gewicht bei 15°	100 g Saft bezw. Syrup enthielten: Alkohol g	Extrakt g	Mineralstoffe g		Alkalität der Mineralstoffe (= ccm N.-Säure)		Auf Muttersaft berechnet: Mineralstoffe %	Alkalität (ccm N.-Säure)	Alkalitätszahl (= ccm N.-Säure für 1 g Asche)	
No. 1 Rittergut Plessow (zweijährig. Anbau)	Vorpresse	—	—	3,17	0,411	0,466	5,36	5,90	—	—	13,0	12,5
	Hauptpresse [1]	1,0124	1,05	3,22	0,521		6,44		—	—	12,1	
	Nachpresse a	—	—	2,76	0,355		4,02		—	—	11,3	
	Nachpresse b	—	—	1,67	0,232		2,65		—	—	11,4	
	Syrup	1,3067	0,65	63,08	0,186		2,43		(0,417) 0,504	(6,37) 6,59	(15,3) 13.0	
No. 2 Plötzin bei Potsdam	Vorpresse	—	—	2,98	0,338	0,361	3,82	3,92	—	—	11,3	10,9
	Hauptpresse	—	0,67	—	0,384		4,02		—	—	10,5	
	Nachpresse a	—	—	2,30	0,271		2,96		—	—	10,9	
	Nachpresse b	—	—	1,42	0,191		2,04		—	—	10,7	
	Syrup	1,3216	0,44	65,45	0,161		1,95		(0,365) 0,467	(5,35) 5,65	(14,7) 12,1	
No. 3 Rittergut Plessow (zehnjährig. Anbau)	Vorpresse	—	—	3,38	0,388	0,401	5,22	5,27	—	—	13,4	13,2
	Hauptpresse [1]	1,0128	2,30	3,63	0,414		5,33		—	—	12,9	
	Nachpresse a	—	—	2,47	0,295		3,60		—	—	12,2	
	Nachpresse b	—	—	1,72	0,204		2,48		—	—	11,9	
	Syrup	1,3061	0,99	63,99	0,177		2,15		(0,391) 0,475	(5,77) 5.97	(14,8) 12,1	

[1]) Der Gehalt der Hauptpresse an Zucker und zuckerfreiem Extrakt betrug bei **No. 1, 3, 4 und 5:**

	No. 1	3	4	5
Zucker	0,22	0,31	0,33	0,21 %
Zuckerfreier Extrakt .	3,00	3.32	2,78	2,58 „

Herkunft der Beeren	Gegenstand der Untersuchung	Spezif. Gewicht bei 15°	100 g Saft bezw. Syrup enthielten: Alkohol g	Extrakt g	Mineralstoffe g	Alkalität der Mineralstoffe (= ccm N.-Säure)	Auf Muttersaft berechnet: Mineralstoffe %	Alkalität (ccm N.-Säure	Alkalitätszahl (= ccm N.-Säure für 1 g Asche)
No. 4 Priesteracker auf den sogen. Schwalbenbergen	Vorpresse	—	—	3,20	0,349 } 0,377	4,28 } 4,45	—	—	12,3 } 11,8
	Hauptpresse [1])	1,0080	3,43	3,11	0,405	4,62	—	—	11,4
	Nach-presse a	—	—	2,32	0,314	3,32	—	—	10,6
	Nach-presse b	—	—	1,51	0,217	2,34	—	—	10,8
	Syrup	1,3154	0,99	65,56	0,164	1,80	(0,383) 0,476	(5,07) 5,23	(13,2) 11,0
No. 5 Werder a.H.	Vorpresse	—	—	2,61	0,355 } 0,369	4,24 } 4,21	—	—	11,9 } 11,4
	Hauptpresse [1])	1,0062	3,32	2,79	0,384	4,18	—	—	10,9
	Nach-presse a	—	—	2,09	0,312	3,45	—	—	11,1
	Nach-presse b	—	—	1,52	0,235	2,52	—	—	10,7
	Syrup	1,2992	0,57	61,79	0,165	1,70	(0,343) 0,421	(4,34) 4,45	(12,7) 10,3
No. 6 Werder'sche Beeren aus einer Berliner Markthalle	Vorpresse	—	—	3,34	0,463 } 0,477	4,70 } 5,25	—	—	10,2 } 11,0
	Hauptpresse	1,0105	2,35	2.99	0,491	5,80	—	—	11,8
	Nachpresse	—	—	2,19	0,383	4,75	—	—	12,4
	Auf den Trestern vergoren	—	—	3,28	0,477	5,31	—	—	11,1
No. 7 Südende bei Berlin	Ausgepreßter Saft	1,0142	2,62	4,13	0,470	5,64	—	—	12,0

Die auf Muttersaft bezogenen Mineralstoff- und Alkalitätswerte der Syrupe sind nach zwei verschiedenen Verfahren berechnet worden:

1. Nach dem üblichen Verfahren (von Juckenack).

2. Genauer unter Zugrundelegung einerseits der durch die Analyse gefundenen und berechneten Rohsaftkomponenten, andererseits unter Berücksichtigung der für den Zucker selbst festgestellten Aschen- und Alkalitätswerte. Diese Werte waren folgende: Aschengehalt: 0,044 %, Alkalität der Asche entsprechend 0,05 ccm N.-Säure. Die Alkalität des Zuckers ist demnach so gering, daß sie unberücksichtigt bleiben kann.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Mineralstoffwerte des Rohsaftes befriedigend überein mit den aus den Mineralstoffen des Syrups für den Rohsaft berechneten (den eingeklammerten) Werten. Außerdem ergibt die Tabelle, daß die auf Rohsaft berechneten Alkalitätswerte der Syrupe mit den gefundenen Alkalitätswerten des Rohsaftes nicht übereinstimmen, daß vielmehr erstere alle wesentlich höher sind. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß, wie wir nachträglich festgestellt haben, die Filterasche, die nur bei den Syrupen in Betracht zu ziehen war, einen erheblichen Alkalitätswert ergibt, nämlich für ein Filter von 8 cm Durchmesser des von uns benutzten Filtrierpapiers im Durchschnitt entsprechend 0,5 ccm N.-Säure. Während also die Genauigkeit des Mineralstoffwertes von dem Mineralstoffgehalt des Zuckers abhängig ist, hängt die des Alkalitätswertes hauptsächlich auch von dem des Filters ab. In beiden Fällen handelt es sich aber um eine Erhöhung der Werte, die dem etwaigen Fälscher zu gute kommt.

[1]) Siehe Anmerkung 1 auf der vorigen Seite.

Beiträge zur Beurteilung des Himbeersaftes.

Von

Dr. F. Morschöck.

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Meierei C. Bolle, Berlin.

Unlängst teilte Hefelmann[1]) einige Ergebnisse mit, die er bei der Untersuchung von diesjährigen Himbeer-Rohsäften erhalten hatte, und kam zu dem Schluß, daß die Spaeth'schen Grenzzahlen für Himbeersyrup, der aus diesjährigem Rohsaft gewonnen ist, nicht anwendbar seien. Aus 18 Rohsaftanalysen erhielt Hefelmann folgende Durchschnittswerte:

Asche	0,437 %	Freie Gesamtsäure (als Äpfelsäure)	1,561 %
Alkalität der Asche . .	5,64 ccm N.-Säure	(Gärungs)-Alkohol	2,99 „

Für Syrup berechnet ergaben sich folgende Werte:

	Niedrigst	Höchst	Mittel
Asche	0,134	0,170	0,153 %
Alkalität der Asche .	1,73	2,42	1,97 ccm

Da ich bei der Untersuchung von diesjährigen Himbeer-Rohsäften ähnliche Ergebnisse erhalten habe, glaube ich dieselben ebenfalls im allgemeinen Interesse mitteilen zu sollen, zumal bei den von mir untersuchten Rohsäften ganz besondere Umstände in Betracht kommen, die auf die Zusammensetzung des Saftes eingewirkt haben.

Die Meierei C. Bolle, Berlin, besitzt in Marienhain bei Köpenick ausgedehnte Obstplantagen, auf denen auch der Anbau von Himbeeren eine große Rolle spielt. Um möglichst ertragreiche Ernten zu erzielen, ist das ganze Gebiet mit einer sinnreichen Berieselungsanlage versehen. Die ganze Fläche ist durch kleine Erdwälle in mehrere Beete geteilt, in welche mittels eines weit verzweigten Röhrennetzes jede beliebige Menge von Wasser oder Dünger hineingebracht werden kann. An Himbeersorten werden hauptsächlich Fastolf und die alte Werder'sche Sorte angebaut. Der Boden ist reiner Sandboden. Die Düngung erfolgt in der Weise, daß der kurze Dünger (Pferdedünger) durch einen Elevator in die Rinnen gehoben und von hier, mit Wasser vermischt, auf die einzelnen Beete geleitet wird. Um den Einfluß der Berieselung auf die Ernte hervorzuheben, seien folgende Angaben hier erwähnt: Vor Anlage der Berieselung, welche seit etwa 8 Jahren in Gebrauch ist, wurden jährlich etwa 40—50 Ztr. Himbeeren geerntet, während gleich im ersten Jahre nach erfolgter Berieselung über 300 Ztr. erzielt wurden. Nach Ansicht des Kgl. Garteninspektors Herrn Greinig in Marienhain ist der bedeutende Mehrertrag darauf zurückzuführen, daß infolge der Berieselung die neuen Stockausschläge, welche im nächsten Jahre die Früchte tragen, sich bedeutend stärker und kräftiger entwickeln. Da die Himbeeren sehr flach wurzeln, haben sie sehr unter Trockenheit und Hitze zu leiden. Haben sie nicht genügend Feuchtigkeit, so trocknet eine große Anzahl von Beeren ganz ein und die übrigen bleiben klein und bringen wenig Saft.

Die zur Untersuchung verwandten Rohsäfte wurden teils von mir selbst aus den Beeren gewonnen, teils aus der Fruchtsaftpresserei in Marienhain entnommen und hatten folgende Zusammensetzung:

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1905. 11. 261.

No.	Bezeichnung des Saftes		Spezif. Gewicht bei 15°	In 100 ccm Rohsaft: Gesamt-Säure = ccm N.-Lauge	In 100 ccm Rohsaft: Gesamt-Säure als Äpfelsäure berechnet	In 100 ccm Rohsaft: Asche g	In 100 ccm Rohsaft: Alkalität der Asche (= ccm N.-Säure)	In 100 ccm Rohsaft: Alkohol g	Für Syrup berechnet: Asche g	Für Syrup berechnet: Alkalität der Asche ccm N.-Säure
1	Selbst gepreßte Rohsäfte	vom 10. 7. 05	1,0098	18,0	1,206	0,419	5,10	2,90	0,147	1,79
2		„ 11. 7. 05	1,0097	16,75	1,122	0,402	4,80	3,00	0,141	1,68
3		„ 18. 7. 05	1,0080	19,25	1,290	0,414	5,06	2,91	0,145	1,77
4		„ 19. 7. 05	1,0097	19,5	1,307	0,389	4,55	3,40	0,136	1,59
5		„ 24. 7. 05	1,0077	17,6	1,179	0,400	4,52	—	0,140	1,58
6		„ 31. 7. 05	1,0151	28,3	1,896	0,483	5,00	3,64	0,169	1,75
7	Rohsäfte aus der Fruchtsaftpresse Marienhain	vom 8. 7. 05	1,0093	19,25	1,290	0,421	5,56	2,88	0,147	1,95
8		„ 10. 7. 05	1,0088	20,5	1,374	0,383	4,88	—	0,134	1,71
9		„ 11. 7. 05	1,0095	20,4	1,367	0,389	4,90	—	0,136	1,72
10		„ 12. 7. 05	1,0116	20,25	1,357	0,470	5,90	—	0,165	2,07
		Mittel	1,0099	19,98	1,339	0,417	5,08	—	0,146	1,76

Bei der Untersuchung des Saftes auf seinen Gehalt an Asche und Alkalität derselben wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Der abgemessene Saft wurde in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, vorsichtig verkohlt, die Kohle zerdrückt und mit heißem Wasser ausgelaugt. Die Kohle wurde abfiltriert, gesondert verbrannt, dann das Filtrat hinzugegeben und nach dem Eindampfen desselben vorsichtig und schwach geglüht. Irgend welche Verluste an Asche und Alkalität derselben erscheinen daher ausgeschlossen. Bei Bestimmung der Alkalität der Asche wurde der von Spaeth vorgeschriebene Gang eingehalten. Daß man bei Anwendung verschiedener Indikatoren z. B. des Kongorots ganz abweichende Ergebnisse erhalten kann, sei nur nebenbei erwähnt.

Wie aus den Untersuchungsergebnissen hervorgeht, wurden in keinem Falle die von Spaeth[1]) festgesetzten Grenzzahlen — 0,2 % Asche und eine Alkalität entsprechend 2 ccm N.-Säure für Syrup, bezw. 0,57 % Asche und 5,7 ccm Alkalität für Rohsaft — vollständig erreicht, selbst nicht einmal die von Beythien[2]) und Juckenack[3]) vorgeschlagenen niedrigeren Grenzwerte von 0,18 % Asche und 2 ccm Alkalität für Syrup oder 0,5 % Asche und 5 ccm Alkalität für Rohsaft. Auch das Spezifische Gewicht und der Säuregehalt sind erheblich niedriger, als wie sie von den vorhin erwähnten Autoren gefunden wurden. Wenn auch zuzugeben ist, daß die aus Himbeersyrup erhaltenen Werte für Asche und Alkalität, auf Rohsaft bezogen, höher auszufallen pflegen als die durch Untersuchung des entsprechenden Rohsaftes gewonnenen, so müssen für die Beurteilung des Syrups meiner Meinung nach doch die bei der Untersuchung des Rohsaftes gefundenen Werte ausschlaggebend sein.

Daß bei der Untersuchung der Marienhainer Rohsäfte niedrigere Werte erhalten wurden, wird durch die Einwirkung der Berieselung hinreichend erklärt. Auffallend erscheint es jedoch, daß auch Hefelmann in diesem Jahre bedeutend niedrigere

[1]) Diese Zeitschrift 1901, 4, 97.
[2]) Diese Zeitschrift 1903, 6, 1095.
[3]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 10.

Werte bei der Untersuchung von Himbeer-Rohsäften erhalten hat, obgleich ihm ein Material zur Verfügung stand, welches in früheren Jahren höhere Ergebnisse geliefert hatte. Es geht daraus hervor, daß gerade die Witterungsverhältnisse von großem Einfluß auf die Zusammensetzung des Himbeersaftes zu sein scheinen und daß es daher mißlich ist, allgemeine Grenzzahlen für die Beurteilung des Syrups aufzustellen. Man wird vielmehr genötigt sein, Jahr für Jahr möglichst umfangreiche Rohsaftuntersuchungen auszuführen, um für das laufende Jahr ein einwandfreies Material für die Beurteilung des Himbeersyrups zu gewinnen.

Zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und Fruchtsyrupen.

Von

A. und M. Dominikiewicz.

Mitteilung aus dem chemisch-bakteriologischen Laboratorium von Dr. S. Serkowski in Lodz (Polen).

Die Frage der Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und -syrupen wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten, namentlich von den deutschen Nahrungsmittelchemikern, behandelt. Ihr Verdienst besteht vor allem in der Ausarbeitung der Untersuchungsverfahren; das von ihnen gesammelte statistische Material ist auch ziemlich umfangreich. Allein es genügt unseres Erachtens doch noch nicht, um sich in allen den Fällen darauf stützen zu können, wo es sich um ein Produkt von unbekannter Zusammensetzung und Herkunft handelt. Deshalb glauben wir, daß jeder noch so kleine Beitrag in dieser Hinsicht willkommen ist. Von diesem Gedanken geleitet, haben wir eigene Untersuchungen ausgeführt, deren Ergebnisse im Nachfolgenden mitgeteilt seien. Unsere Arbeiten zerfallen in zwei Teile; der erste enthält Untersuchungen an reinen Fruchtsäften und -syrupen nach den bisherigen Verfahren, dagegen machen wir im zweiten Teile neue Vorschläge zur Untersuchung der Fruchtsäfte.

I. Untersuchungen von reinen Fruchtsäften und -syrupen.

Die untersuchten Säfte und Syrupe sind teils von uns selbst hergestellt, teils in Apotheken, teils in Handlungen gekauft worden. Die Fruchtsäfte sind sämtlich von uns selbst hergestellt oder in den Apotheken[1]) gekauft worden. Unsere selbst bereiteten Fruchtsäfte sind nach den Vorschriften der russischen Pharmakopöe hergestellt, die sich fast nicht von den Vorschriften der deutschen Pharmakopöe unterscheiden.

Die von uns angewendeten Untersuchungsverfahren der Säfte waren dieselben, wie sie von andereren Fachgenossen angewendet worden sind; nur bei der Bestimmung der Alkalität wichen wir von dem üblichen deutschen Verfahren ab.

Die Alkalität der Asche haben wir auf folgende Weise bestimmt: Die nach der Verbrennung des Extraktes erhaltene Asche wurde mit heißem Wasser ausgelaugt und filtriert, das Filtrat wurde mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure unter Verwendung von Methyl-

---

[1]) Die Apotheken sind verpflichtet, die Säfte nach den Vorschriften der Pharmakopöe herzustellen.

orange als Indikator titriert. Die Menge der verbrauchten Säure haben wir in der üblichen Weise auf ccm N.-Säure berechnet.

Das spezifische Gewicht haben wir mittels Pyknometers bei 15° C, den Extrakt durch Verdampfen und 2 ½-stündiges Trocknen im Wassertrockenschranke, die Mineralstoffe durch Verbrennen des Extraktes, den Alkohol nach Windisch und die Acidität mittels direkter Titrierung mit Alkalilauge bestimmt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen waren folgende:

I. Selbst hergestellte Fruchtsäfte.

No.	Art der Säfte	Spezif. Gewicht bei 15° C	Extrakt %	Mineralstoffe %	Alkalität (= ccm N.-Säure)	Alkalitätszahl [1]	Alkohol Gew.-%	Säure (Äpfelsäure) %
1	Himbeersäfte (1905)	1,0178	4,72	0,4936	5,30	10,7	1,55	2,23
3		1,0180	4,86	0,6756	6,80	10,1	1,44	2,53
3		1,0184	4,88	0,6402	6,32	9,9	—	—
4		1,0204	5,56	0,5306	6,03	11,4	2,73	2,04
	Mittel	**1,0186**	**5,00**	**0,5860**	**6,11**	**10,4**	—	—
1	Säfte von schwarzen Kirschen (1905)	1,0452	11,14	0,8486	8,74	10,3	1,12	1,99
2		1,0535	12,90	0,7813	8,78	11,1	1,16	1,99
	Mittel	**1,0498**	**12,02**	**0,8149**	**8,76**	**10,7**	—	—
1	Heidelbeeren (1905) . . .	1,0246	6,11	0,2450	2,38	9,7	0,98	1,45
	II. Reine Apothekensäfte.							
1	Himbeersäfte (1904)	1,0173	4,44	0,6322	6,37	10,1	2,53	1,34
2		1,0181	3,80	0,3245	3,30	10,2	0	1,70
3		1,0151	3,66	0,5618	6,49	11,6	1,05	1,67
4	Himbeersäfte (1905)	1,0210	5,53	0,4591	5,23	11,4	2,13	2,02
5		1,0203	4,01	0,4484	4,46	9,9	1,10	1,80
6		1,0229	5,15	0,5244	5,60	10,7	0,73	2,83
	Mittel	**1,0191**	**4,43**	**0,4917**	**5,18**	**10,5**	**1,26**	**1,89**
1	Säfte von schwarzen Kirschen 1904	1,0343	9,25	0,9161	9,63	10,5	—	—
2	Säfte von schwarzen Kirschen 1905	1,0306	8,82	0,8163	8,61	10,2	3,44	2,07
	Mittel	**1,0324**	**9,03**	**0,8662**	**9,12**	**10,4**	—	—
	III. Nachpressen.							
1	Himbeeren	1,0112	1,90	0,3201	1,77	5,5	—	0,51
2	Kirschen	1,0105	2,40	0,3271	2,11	6,4	—	0,56

Die nach unserem Verfahren erhaltenen Alkalitätszahlen sind etwas niedriger, als die, welche man durch Einwirkung eines Überschusses von Säure und nachheriges Zurücktitrieren dieses Überschusses erhält; doch scheint es uns, als ob die bei unserem Verfahren sich ergebenden Alkalitätszahlen nicht so stark schwanken, wie die bei dem allgemein üblichen Verfahren erhaltenen.

---

[1]) Alkalitätszahl = ccm N.-Säure für 1 g Mineralstoffe.

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, schwankten unsere Alkalitätszahlen bei reinen Himbeersäften von 9,9—11,6, während sie bei anderen Autoren zwischen 10 und 15 schwanken. Die auf diese Weise erhaltenen Alkalitätszahlen können auch sehr gut zur Charakteristik der Säfte dienen. Es wäre die gleichzeitige Anwendung beider Verfahren der Alkalitätsbestimmung vorteilhaft, weil man aus dem Unterschied zwischen den dabei erhaltenen Ergebnissen vielleicht Schlüsse über die Zusammensetzung der Asche ziehen kann [1]).

Zur Mitteilung der Ergebnisse der Syrup-Untersuchungen übergehend, bemerken wir, daß unsere Syrupe durch Kochen des Saftes mit Zucker teils im Verhältnis 5 : 9, teils auch in anderen größeren und kleineren Verhältnissen bereitet wurden.

Die Himbeersyrupe mit Stärkesyrupzusatz wurden von uns mittels des gewöhnlichen im Handel befindlichen Stärkesyrups hergestellt. Die Apothekensyrupe werden nach der russischen Pharmakopöe im Verhältnis 5 : 9 hergestellt, die Kirschsyrupe ausgenommen, für die das Verhältnis 5 : 5 festgesetzt ist.

Ehe wir die Ergebnisse der Untersuchungen anführen, mögen noch einige Worte über die Untersuchungsverfahren bei Fruchtsyrupen hier angeführt sein.

Das Spezifische Gewicht des natürlichen Syrups (d_1) haben wir mittels des Pyknometers bestimmt; dann haben wir den Alkoholgehalt (a) bestimmt und auf Grund dieser Bestimmungen das Spezifische Gewicht des alkoholfreien Syrups (d_2) mit Hilfe der folgenden Formel berechnet:

$$d_2 = d_1 (1 + 0{,}0026\,a).$$

Diese Formel haben wir auf Grund folgender Überlegung erhalten: Nehmen wir an, daß ein Syrup mit dem Spezifischen Gewicht d_1 bei 15° C a Gew.-% Alkohol enthält; dann werden nach der Abdampfung des Alkohols von 100 g Syrup (100—a) g bleiben. Um den Syrup wieder auf das ursprüngliche Volumen zu bringen, muß man zu dem alkoholfrei gedachten wieder $1{,}26 \times a$ ccm Wasser hinzufügen, da ja a g Alkohol bei 15° C ein Volumen von $1{,}26 \times a$ ccm haben. Wenn wir das Spezifische Gewicht des Wassers bei 15° C mit genügender Genauigkeit = 1 annehmen, so werden wir für das G e w i c h t desselben Syrup-Volumens, in dem der Alkohol durch eine ihm gleiche Wassermenge ersetzt wurde, haben:

$$100 - a + 1{,}26 \times a = 100 + 0{,}26\,a \text{ Gramm.}$$

Nun können wir folgende Gleichungen aufstellen:

$$\frac{100}{d_1} = \frac{100 + 0{,}26\,a}{d_2} \qquad \Big| \qquad d_2 = d_1 (1 + 0{,}0026\,a),$$

worin d_2 das Spezifische Gewicht des alkoholfreien Sirups bei 15° C ist.

Sodann können wir aus den B a l l i n g ' schen Zuckertabellen den dem Gewicht d_2 entsprechenden %-Gehalt an Extrakt ablesen. Die Mineralstoffe haben wir durch Verbrennen des trockenen Extraktes einer bestimmten Syrupmenge bestimmt. Da sich beim Verbrennen ein Teil der Alkalien infolge zu hoher Temperatur verflüchtigen kann, haben wir, um die Temperatur besser regulieren zu können, zur Veraschung uns eines großen Porzellantiegels, dessen Wände dicker sind und die Hitze etwas mäßigen, bedient. Um die Asche vor dem Einflusse der sich beim Verbrennen des Leuchtgases bildenden Schwefligen Säure zu schützen, deren Einwirkung auf die Alkalität der Asche auch wir bestätigen können, haben wir stets, wie es

---

[1]) Auch unsere Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß die von F. E v e r s (Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, **10**, 319) gefundenen niedrigen Alkalitätswerte, welche Alkalitätszahlen von rund 5,5 ccm N.-Säure ergeben, nicht einwandfrei sind.

H. Lührig vorgeschlagen hat, uns einer zum Einsetzen des Tiegels ausgeschnittenen Asbestplatte bedient.

Den Gebrauch von Porzellantiegeln betreffend müssen wir noch bemerken, daß durch Angriff der Glasur durch die Asche unter Umständen eine Einwirkung auf die Alkalität der Asche erfolgen könnte; jedoch haben wir festgestellt, daß Tiegel, in denen eine große Zahl von Bestimmungen ausgeführt worden war, ihr Gewicht fast nicht verändert hatten, was beweist, daß die Bestimmung der Asche in solchen Tiegeln sehr wohl ausgeführt werden kann.

Alkalität der Asche und Acidität der Syrupe wurden auf dieselbe Weise, wie bei den Säften bestimmt.

Die spezifische Drehung des invertierten Extraktes und die Menge des Stärkesyrups haben wir nach dem Verfahren von Juckenack und Pasternack[1]) ermittelt.

Unsere Untersuchungsergebnisse waren folgende:

I. Himbeersyrupe.

a) Selbst hergestellte reine Himbeersyrupe.

No.	Spez. Gewicht bei 15° des natürlichen Syrups	Spez. Gewicht bei 15° des alkoholfreien Syrups	Extrakt %	Im Syrup gefunden Mineralstoffe %	Im Syrup gefunden Alkalität (= ccm N.-Säure)	Auf Saft berechnet Mineralstoffe %	Auf Saft berechnet Alkalität (= ccm N.-Säure)	Alkalitätszahl	Spezifische Drehung des invertierten Extraktes	Alkohol %	Säure (als Äpfelsäure) %
1	1,3276	1,3285	66,40	0,2150	1,83	0,6398	5,45	8,5	—20,97°	0,28	0,73
2	1,3295	1,3304	66,72	0,2200	1,98	0,6610	5,95	9,0	—20,29°	0,25	0,67
3	1,3259	1,3271	66,18	0,2439	2,20	0,7211	6,50	9,0	—19,59°	0,36	0,71
4	1,3258	1,3265	66,08	0,2533	2,14	0,7467	6,31	8,5	—20,76°	0,20	0,67
5	1,3289	1,3289	66,47	0,2154	1,90	0,6424	5,67	8,8	—	0	0,64
6	1,3214	1,3214	65,25	0,2612	2,24	0,7516	6,39	8,5	—20,30°	0	0,73
7	1,3189	1,3189	64,83	0,2178	1,94	0,6193	5,51	8,9	—	0	0,76
Mittel	**1,3256**	**1,3260**	**65,95**	**0,2324**	**2,03**	**0,6831**	**5,96**	**8,7**	**—20,38°**	**0,15**	**0,70**

b) Reine Himbeersyrupe mit höherem Extraktgehalt.

No.	des natürlichen Syrups	des alkoholfreien Syrups	Extrakt %	Mineralstoffe %	Alkalität	Mineralstoffe %	Alkalität	Alkalitätszahl	Spezifische Drehung	Alkohol %	Säure %
1	1,3549	1,3549	70,63	0,2446	2,00	0,8328	6,89	8,3	—	0	0,58
2	1,3508	1,3508	70,00	0,2672	2,30	0,8906	7,67	8,6	—18,19°	0	0,69
3	1,3406	1,3421	68,60	0,2684	2,40	0,8309	7,43	8,9	—18,46°	0,44	0,73
4	1,3422	1,3443	68,95	0,2772	2,60	0,8649	8,09	9,4	—18,18°	0,64	0,54
5	1,3500	1,3514	70,07	0,2252	2,20	0,7524	7,35	9,8	—14.40°	0,40	0,73
Mittel	**1,3477**	**1,3487**	**69,65**	**0,2565**	**2,30**	**0,8363**	**7,48**	**9,0**	**—17,30°**	**0,15**	**0,65**

c) Reine Himbeersyrupe mit niedrigem Extraktgehalt.

No.	des natürlichen Syrups	des alkoholfreien Syrups	Extrakt %	Mineralstoffe %	Alkalität	Mineralstoffe %	Alkalität	Alkalitätszahl	Spezifische Drehung	Alkohol %	Säure %
1	1,2742	1,2752	57,49	0,3833	3,06	0,9016	7,20	8,9	—	0,30	0,21
2	1,2580	1,2594	54,75	0,2578	2,80	0,5697	6,18	8,0	—19,59°	0,42	0,87
3	1,2572	1,2593	54,73	0,3492	3,62	0,7713	7,99	10,8	—20,63°	0,64	0,85
4	1,2568	1,2579	54,48	0,2660	2,50	0,5843	5,49	10,4	—20,09°	0,34	0,98
5	1,2589	1,2602	54,88	0,2430	2.45	0,5385	5,43	9,4	—19,97°	0,40	0,89
Mittel	**1,2610**	**1,2624**	**55,26**	**0,3000**	**2,88**	**0,6781**	**6,46**	**9,5**	**—20,07°**	**0,42**	**0,76**

[1]) Diese Zeitschrift 1904, 8, 18.

d) Himbeersyrupe der Apotheken.

No.	Spez. Gewicht bei 15° des natürlichen Syrups	Spez. Gewicht bei 15° des alkoholfreien Syrups	Extrakt %	Im Syrup gefunden Mineralstoffe %	Im Syrup gefunden Alkalität (= ccm N.-Säure)	Auf Saft berechnet Mineralstoffe %	Auf Saft berechnet Alkalität (= ccm N.-Säure)	Alkalitätszahl	Spezifische Drehung des invertierten Extraktes	Alkohol Gew.-%	Säure (als Äpfelsäure) %
1	1,3313	1,3324	67,03	0,2432	2,31	0,7376	7,01	9,5	—	0,32	0,85
2	1,3336	1,3349	67,45	0,2664	2,45	0,8184	7,52	9,2	—	0,40	0,73
3	1,3337	1,3353	67,50	0,2451	2,30	0,7541	7,07	9,4	—20,44°	0,48	0,76
4	1,3233	1,3254	65,90	0,2005	2,09	0,5879	6,12	10,4	—21,04°	0,64	0,76
5	1,3393	1,3424	68,65	0,2708	2,14	0,8638	6,82	8,0	—20,72°	0,84	0,75
6	1,3347	1,3362	67,65	0,2337	2,25	0,7224	6,95	9,6	—21,40°	0,44	0,59
Mittel	**1,3326**	**1,3344**	**67,36**	**0,2433**	**2,26**	**0,7807**	**6,92**	**9,3**	**—20,90°**	**0,52**	**0,74**
	e) Selbst hergestellte Himbeersyrupe mit Nachpresse.										
1	1,3444	1,3444	68,97	0,1869	1,64	0,6023	5,28	8,8	—	0	0,46
2	1,3494	1,3507	69,97	0,1801	1,28	0,5997	4,26	7,1	—14,61°	0,40	0,73
3	1,3102	1,3102	63,40	0,1726	1,81	0,4716	4,94	10,5	—21,18°	0	0,50
Mittel	**1,3346**	**1,3351**	**67,44**	**0,1799**	**1,58**	**0,5579**	**4,83**	**8,8**	—	**0,13**	**0,56**
	f) Himbeersyrupe des Handels.										
1	1,2625	1,2687	56,37	0,1706	1,63	0,3904	3,75	9,6	—15,05°	1,89	0,45
2	1,3485	1,3515	70,07	0,1123	0,93	0,3752	3,11	8,3	—15,14°	0,83	0,27
3	1,3523	1,3523	70,23	0,1182	0,57	0,3936	1,91	4,9	—14,42°	0	0,38
4	1,3498	1,3503	69,90	0,2796	1,39	0,9289	4,62	5,0	—20,45°	0,12	0,59
6	1,3247	1,3272	66,20	0,2200	1,62	0,6509	4,85	7,5	—20,12°	0,73	0,71
6	1,3295	1,3300	66,65	0,2189	1,71	0,6714	5,24	7,8	—20,30°	0,16	0,54
7	1,3350	1,3385	68,02	0,1334	1,16	0,4138	3,62	8,7	—18,84°	1,00	0,36

II. Kirschsyrupe.

No.	Spez. Gew. natürl. Syrup	Spez. Gew. alkoholfreier Syrup	Extrakt %	Im Syrup Mineralstoffe %	Im Syrup Alkalität	Auf Saft Mineralstoffe %	Auf Saft Alkalität	Alkalitätszahl	Spez. Drehung	Alkohol Gew.-%	Säure %
	a) Kirschsyrupe der Apotheken.										
1	1,3300	1,3313	66,90	0,2488	2,27	0,7516	6,86	9,1	—20,11°	0,78	0,60
2	1,3291	1,3300	66,65	0,2424	2,08	0,7268	6,24	8,6	—18,00°	0,28	0,62
Mittel	**1,3296**	**1,3307**	**66,78**	**0,2456**	**2,18**	**0,7392**	**6,55**	**8,9**	**—19,05°**	**0,53**	**0,61**
	b) Selbst hergestellte reine Kirschsyrupe.										
1	1,2871	1,2883	59,73	0,4263	4,02	1,0586	9,98	9,4	—	0,33	0,95
2	1,2777	1,2813	58,58	0,4067	4,61	0,9807	11,11	11,3	—15,25°	1,09	1,16
3	1,2572	1,2593	54,73	0,3492	3,62	0,7713	7,99	10,8	—20,60°	0,64	0,85
4	1,3573	1,3574	71,03	0,2981	2,84	1,0289	9,80	9,5	— 19,96°	0,05	0,80
Mittel	**1,2948**	**1,2966**	**61,00**	**0,3701**	**3,77**	**0,9600**	**9,72**	**10,2**	**—18,60°**	**0,53**	**0,94**
	c) Kirschsyrupe des Handels.										
1	1,3449	1,3476	69,45	0,2360	1,92	0,7725	6,28	8,1	—20,93°	0,75	0,17
2	1,3522	1,3536	70,43	0,1483	0,72	0,5010	2,43	4,9	—20,82°	0,40	0,54
3	1,3536	1,3536	70,45	0,1147	0,61	0,3875	2,06	5,3	—20,61°	0	0.27

III. Erdbeersyrup (rein; selbst hergestellt).

No.	Spez. Gew. natürl. Syrup	Spez. Gew. alkoholfreier Syrup	Extrakt %	Im Syrup Mineralstoffe %	Im Syrup Alkalität	Auf Saft Mineralstoffe %	Auf Saft Alkalität	Alkalitätszahl	Spez. Drehung	Alkohol Gew.-%	Säure %
1	1,3528	1,3530	70,33	0,1836	1,77	0,6188	5,96	9,6	—20,45°	0,09	0,55

IV. Heidelbeersyrup (rein; selbst hergestellt).

No.	Spez. Gew. natürl. Syrup	Spez. Gew. alkoholfreier Syrup	Extrakt %	Im Syrup Mineralstoffe %	Im Syrup Alkalität	Auf Saft Mineralstoffe %	Auf Saft Alkalität	Alkalitätszahl	Spez. Drehung	Alkohol Gew.-%	Säure %
1	1,3420	1,3425	68,67	0,1120	0,73	0,3575	2,33	6,5	—	0,16	0,50

Selbst hergestellte Himbeersyrupe mit Stärkesyrup-Zusatz.

No.	Spez. Gewicht bei 15° des natürlichen Syrups	Spez. Gewicht bei 15° des alkoholfreien Syrups	Extrakt %	Auf Syrup berechn. Mineralstoffe %	Auf Syrup berechn. Alkalität (= ccm N.-Säure)	Alkalitätszahl	Spezifische Drehung des invertierten Extraktes	Stärkesyrup (wasserfrei) %	Alkohol Gew.-%	Säure (als Äpfelsäure)
1	1,3087	1,3114	63,60	0,3172	0,67	2,1	+130,6°	60,0	0,81	0,51
2	1,3152	1,3163	64,42	0,2785	1,16	4,2	+ 57,0°	32,5	0,32	0,61
3	1,3315	1,3315	66,88	0,3077	0,84	2,7	+131,9°	65,5	0	0,46
4	1,3411	1,3411	68,43	0,2737	1,22	4,5	+ 52,6°	32,5	0	0,55
5	1,2993	1,3002	61,73	0,2613	0,95	3,6	+ 24,5°	18,0	0,25	0,58
6	1,3166	1,3170	64,53	0,2545	1,04	4,1	+ 21,7°	17,9	0,12	0,55
7	1,2819	1,2819	58,63	0,2269	1,36	6,0	+ 11,9°	12,5	0	0,55
8	1,3063	1,3072	62,90	0,2562	1,41	5,5	+ 0,5°	8,8	0,25	0,52
9	1,3382	1,3391	68,12	0,2650	1,72	6,5	+ 25,1°	20,4	0,25	0,61
10	1,3110	1,3113	63,58	0,2649	1,54	5,8	+ 57,2°	32,0	0,09	0,54

II. Über die viskosimetrische und refraktometrische Untersuchung der Fruchtsyrupe.

Durch unsere weiteren Untersuchungen suchten wir die Untersuchungsverfahren zu vereinfachen, insbesondere die zur Bestimmung der Menge und der Zusammensetzung des Extraktes in den Syrupen. Zu diesem Zwecke haben wir die Bestimmung des Brechungsvermögens und der Viskosität der Syrupe mit dem Zeiß'schen Refraktometer und dem Viskosimeter in Anwendung gebracht.

a) Viskosimetrische Untersuchung.

Da auf unseren Gesundheits-Stationen das Engler'sche Viskosimeter selten gebraucht wird, dagegen aber das zur Bieruntersuchung dienende Viskosimeter von Reischauer-Aubry fast überall vorhanden ist, haben wir zur Bestimmung der Viskosität dieses letztere Viskosimeter benutzt.

Den wesentlichen Teil dieses Viskosimeters bildet eine gläserne Pipette von etwas über 100 ccm Inhalt, die bei unseren Versuchen in einem von außen erwärmten Wasserbade gehalten wurde. Außerdem haben wir aus dem Viskosimeter das innere Röhrchen entfernt. Die Viskosität wurde auf folgende Weise bestimmt: Es wurde die Ausfluß-Zeit von 100 ccm Syrup bei 50° C bestimmt und diese Zeit mit der Ausfluß-Zeit des gleichen Volumens Wasser bei 20° C verglichen. Den daraus sich ergebenden Quotienten: $\frac{\text{Ausflußzeit des Syrups bei } 50^0}{\text{Ausflußzeit des Wasssers bei } 20^0}$ bezeichnen wir als die Viskositätszahl des betreffenden Syrups.

Auf diese Weise erhielten wir folgende Werte:

Tabelle I.

Zahl der Proben	Reine Syrupe: Mittelzahlen für Extrakt %	Reine Syrupe: Mittelzahlen für Viskositätszahl bei 50° C	Syrupe mit Stärkesyrupzusatz: Extrakt %	Syrupe mit Stärkesyrupzusatz: Stärkesyrup (wasserfrei) %	Syrupe mit Stärkesyrupzusatz: Viskositätszahl bei 50° C
6	54,80	1,80	58,63	12,5	2,43
3	58,60	2,42	61,75	18,2	3,85
2	63,50	3,36	62,90	8,8	3,40
4	65,50	4,56	63,58	32,1	4,46
11	66,80	5,24	64,53	17,9	4,43
7	69,30	7,72	64,42	32,4	5,31
9	70,20	9,23	63,60	60,0	6,31
			68,12	20,4	7,80
			68,43	32,5	8,88
			66,88	65,5	9,41

Aus dieser Tabelle geht folgendes hervor:

1. Die Viskositätszahl der reinen Syrupe wächst mit der Extraktmenge.
2. Die Viskositätszahl der Syrupe mit Stärkesyrupzusatz ist größer, als die reiner Syrupe mit demselben Extraktgehalt [1]).
3. Die Viskositätszahl der Syrupe mit Stärkesyrupzusatz, die im hohen Grade von der Menge des Stärkesyrups abhängt, ist nicht dem Extraktgehalt, wie dies bei reinen Syrupen der Fall ist, proportional.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird a) die Klassifizierung der reinen Syrupe und b) der Nachweis einer Beimischung von Stärkesyrup möglich.

Zu diesem Zweck führen wir den Begriff des „Reinheits-Koeffizienten" des Extraktes ein, welcher durch Division der Extraktmenge durch die ihr entsprechende Viskositätszahl erhalten wird. Die mittleren Reinheits-Koeffizienten für reine Syrupe von verschiedenem Extraktgehalt sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle II.

Extrakt %	54,80	58,60	65,50	63,50	66,80	69,30	70,20
Reinheits-Koeffizient	30,4	24,2	18,9	14,3	12,7	8,9	7,8

Hieraus ergibt sich, daß die Reinheits-Koeffizienten mit der Zunahme der Extraktmenge und zwar sehr schnell abnehmen. Bei der Untersuchung von Syrupen unbekannter Zusammensetzung können wir daher aus dem Reinheits-Koëffizienten durch Vergleich mit den normalen Zahlen einen Schluß auf die Zusammensetzung der Syrupe ziehen.

Bei mit Stärkesyrup hergestellten Syrupen fanden wir folgende Reinheits-Koeffizienten:

---

[1]) J. König hat bereits vor einigen Jahren (diese Zeitschrift 1900, 3, 217) auf die Tatsache hingewiesen, daß Stärkesyrup-Lösungen eine höhere Viskosität besitzen, als Rohrzuckerlösungen von gleichem Trockensubstanzgehalt und auf die Bedeutung dieses Unterschiedes hinsichtlich der Vortäuschung einer besseren Beschaffenheit der Fruchtsyrupe hingewiesen.

Tabelle III.

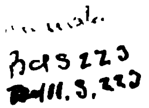
	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9
Extrakt % . . .	61,73	62,90	63,58	63,60	64,42	64,53	66,88	68,12	68,43
Stärkesyrup % . .	18,2	8,8	32,1	60,0	32,4	17,9	65,5	20,4	32,5
Reinheits-Koeffizient	18,4	18,5	14,2	10,0	12,1	14,5	7,1	8,7	7,7

Aus diesen Beobachtungen können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Reinheits-Koeffizienten der Syrupe mit einem Gehalt an Stärkesyrup sind zwar ebenfalls abhängig von der Extraktmenge, mit der sie abnehmen, allein sie nehmen unregelmäßig ab.
2. Die Reinheits-Koeffizienten sind um so niedriger, je mehr Stärkesyrup der Syrup enthält.
3. Die Reinheits-Koeffizienten der Stärkesyrup enthaltenden Fruchtsyrupe sind niedriger, als die der reinen Fruchtsyrupe mit gleicher Extraktmenge.

Hierauf gestützt sind wir also imstande, mittels des Reinheits-Koeffizienten die Reinheit des Extraktes hinsichtlich seines Gehaltes an Stärkesyrup beurteilen zu können.

Vergleichen wir z. B. die Koeffizienten der Syrupe No. 7, 8 und 9 der Tabelle III mit den Koeffizienten der Syrupe von entsprechendem Extraktgehalt aus der Tabelle II, so ersehen wir sofort, daß erstere Stärkesyrup enthalten, weil ihre Koeffizienten bei reinen Syrupen höher sein müßten; ebenso können wir aus den Zahlen ersehen, daß in dem Syrup No. 7 der Tabelle III am meisten Stärkesyrup, in No. 8 dagegen am wenigsten Stärkesyrup vorhanden ist. Aus demselben Grunde können wir den Schluß ziehen, daß auch die Syrupe No. 1 und 2 der Tabelle III Stärkesyrup enthalten, weil, wenn sie rein wären, ihre Koeffizienten, wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, höher als 18,9 sein müßten. Ferner können wir den Schluß ziehen, daß No. 1 mehr Stärkesyrup enthält als No. 2; weil die Koeffizienten beider Syrupe gleich sind, während, wenn beide Syrupe rein wären, der Syrup No. 1 mit dem niedrigeren Extraktgehalt den höheren Koeffizienten hätte haben müssen. Auf dieselbe Weise können wir die Syrupe No. 3 und 4 u. s. w. der Tabelle III durch Vergleich mit den Syrupen der Tabelle II mit gleichem Extraktgehalt beurteilen.



b) Refraktometrische Untersuchung.

Indem wir zur zweiten von uns benutzten Methode übergehen — der Bestimmung des Brechungsvermögens der Syrupe mittels des Zeiß'schen Butterrefraktometers — bemerken wir zunächst, daß wir die Refraktion bei Zimmertemperatur bestimmt und dann die Ergebnisse stets auf die Refraktion bei 20° umgerechnet haben.

Die folgenden Tabellen veranschaulichen die von uns erhaltenen mittleren Ergebnisse:

Tabelle I.

Reine Syrupe.

Zahl der Proben	Extrakt %	Refraktion bei 20° C	Zahl der Proben	Extrakt %	Refraktion bei 20° C	Zahl der Proben	Extrakt %	Refraktion bei 20° C
5	54,50	10,4	2	61,18	32,3	6	68,64	54,7
1	56,37	17,4	2	63,46	35,6	6	69,62	58,2
1	57,49	19,9	1	64,83	39,3	8	70,23	61,0
1	58,53	23,3	10	66,25	45,8	1	71,03	63,4
1	59,73	27,1	5	67,31	50,6			

Tabelle II.

Syrupe mit Stärkesyrupzusatz.

No.	Extrakt %	Stärkesyrup (wasserfrei) %	Refraktion bei 20° C	No.	Extrakt %	Stärkesyrup (wasserfrei) %	Refraktion bei 20° C
1	58,63	12,5	22,0	6	63,60	60,0	40,3
2	61,73	18,2	31,9	7	64,42	32,4	41,9
3	63,58	32,1	34,1	8	68,12	20,4	51,5
4	62,90	8,8	34,6	9	66,88	65,5	53,9
5	64,53	17,9	40,1	10	68,43	32,5	54,7

Wie man sieht, ist das Brechungsvermögen der reinen Syrupe von der Menge des in ihnen enthaltenen Extraktes abhängig; wenn wir daher annehmen, daß nur die Extraktbestandteile bei ihrer überwiegenden Menge im Verhältnis zu anderen Stoffen, die auf die Refraktion des Syrups einen Einfluß ausüben können, den im Syrup lichtbrechenden Körper bilden, so werden wir mit Hilfe der Tabelle I die Extraktmenge auf Grund der ermittelten Refraktion bestimmen können. Auf diese Weise kann man den Extraktgehalt mit einer Genauigkeit bis zu 1 % bestimmen; es läßt sich daher die Extraktbestimmung auf die schnell auszuführende Refraktionsbestimmung zurückführen.

Was die Syrupe mit Stärkesyrupzusatz betrifft, so entspricht, wie man aus der Tabelle II ersieht, die Refraktometerzahl dem Extraktgehalt infolge des gleichzeitigen Einflusses des Zuckers und des Stärkesyrups auf die Refraktion nicht genau. Jedoch können wir die Refraktion auch zur Bestimmung der Extraktmenge in Stärkesyrup enthaltenden Syrupen benutzen, um durch die Bestimmung der Viskosität „den Reinheitskoeffizient des Extraktes" zu erhalten.

Die vorstehenden Schlußfolgerungen haben zur Voraussetzung, daß die Extraktbestandteile die einzigen Stoffe in den Fruchtsyrupen sind, die auf die Viskosität und das Brechungsvermögen einen Einfluß ausüben; andere Nebeneinflüsse blieben unberücksichtigt. In Wirklichkeit aber dürften die Extraktbestandteile verschiedener Früchte, ferner das Alter der Syrupe, der Alkoholgehalt, die Zusammensetzung des Extraktes und andere weniger auffallende Faktoren eine Rolle spielen. Deshalb können wir auch für die Untersuchung niemals feste Zahlen bekommen, sondern immer nur um bestimmte Mittelgrößen schwankende Werte, wie solche auch die von uns angegebenen Mittelzahlen sind. Die Schwankungsgrenzen der bei unseren Untersuchungen erhaltenen Zahlen waren meist nicht sehr groß, woraus wir schließen dürfen, daß die Einflüsse der erwähnten Nebenfaktoren meist nur unbedeutend sind und daher praktisch unberücksichtigt bleiben dürfen. Um die Größe dieser Einflüsse auf die Schwankungen der Werte zu zeigen, führen wir einen Teil der von uns erhaltenen Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle ausführlicher an:

Tabelle III.

Extrakt %	Refraktion bei 20° C	Viskosität bei 50° C	Extrakt %	Refraktion bei 20° C	Viskosität bei 50° C	Extrakt %	Refraktion bei 20° C	Viskosität bei 50° C	Extrakt %	Refraktion bei 20° C	Viskosität bei 50° C
54,48	10,1	1,78	64,83	39,3	—	67,03	49,9	5,28	69,45	56,4	7,78
54,73	10,8	1,84	65,25	45,0	4,55	67,45	49,1	5,35	69,90	58,2	7,89
54,88	10,1	1,83	65,90	45,6	4,56	67,50	51,5	5,61	70,07	58,9	8,73
54,20	10,6	1,75	66,08	44,5	5,06	67,65	51,4	5,33	70,00	59,6	9,45
56,37	17,4	1,85	66,18	43,0	5,14	68,02	52,1	—	70,07	61,0	8,12
57.49	19,9	2,24	66,20	46,2	—	68,60	55,0	7,27	70,23	60,5	9,24
59,73	27,1	2,73	66,40	43,4	5,06	68,67	53,6	7,26	70,43	61,2	8,52
61.18	32,3	—	66,47	47,6	5,00	68,65	55,3	7,52	70,43	62,4	9,45
63,40	32,7	3,49	66,65	48,6	5,25	68,95	55,5	7,70	70,63	63,6	10,00
63,52	38,5	3,23	66,72	45,0	5,01	68,97	56,6	7,90	71,03	63,4	10,20

Trotz dieser Schwankungen glauben wir behaupten zu dürfen, daß die Bestimmung der Viskosität und der Refraktion der Fruchtsyrupe für praktische Zwecke wegen der Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung Beachtung verdienen.

Hierauf wollten wir durch unsere Untersuchungen hingewiesen haben, wobei wir uns wohl bewußt sind, daß sie bei ihrem nur geringen Umfang nicht mehr als einen Versuch in der angedeuteten Richtung darstellen.

Zum Nachweis von Talk und Farbstoffen in Graupen und Reis.

Von

E. v. Raumer in Erlangen.

Ende des vorigen Jahres, sowie im Januar dieses Jahres wurde seitens des Kaiserlichen Gesundheitsamtes auf die Mißstände in der Reis- und Graupenmüllerei hingewiesen. Die zur Schönung von Reis und Graupen verwendeten Mittel Talk, Farbstoffe u. s. w. wurden als zum Zwecke der Täuschung zugesetzt bezeichnet. Gegen diese Ansicht traten die Reismüllereien auf, indem sie behaupteten, Talk werde nicht zur Schönung der Ware zugesetzt, sondern als Gleitmittel, um beim Polieren des Reises an maschineller Kraft zu sparen. Außerdem solle durch den Talk dem Reis eine Schutzschicht gegeben werden, damit Milben und dergl. keine rauhen Angriffsflächen finden.

Betrachtet man nun die Rezepte für das Polieren des Reises näher, so ergibt sich die Hinfälligkeit dieser Behauptungen von selbst. Nach einer Vorschrift wird dem Reise Talk und verdünnter Syrup beim Polieren zugesetzt. Es ist sofort ersichtlich, daß die angebliche Reibungs-Verminderung infolge des Talkzusatzes durch die Zugabe des verdünnten Syrups, welcher die Masse klebrig und zähe macht, mehr als aufgehoben wird. Außerdem werden aber Milben und sonstige Insekten durch die süße Außenschicht, den Syrup-Überzug, gerade angelockt. Betrachtet man aber das prozentuale Verhältnis von Farbzusatz zu Reis bei gleichzeitiger Verwendung von Talk, so wird der wahre Zweck der komplizierten Behandlung völlig klar.

Ich habe bei 53 Reisuntersuchungen in 40 Fällen Talk bezw. Speckstein nachweisen können. Bei 25 von den 40 Fällen war gleichzeitig ein blauer Farbstoff zugesetzt. Es waren somit 75 % der untersuchten Reisproben mit Talk behandelt worden und 47 % gleichzeitig mit Farbe; von dem mit Talk behandelten Reis waren somit 62 % gleichzeitig auch gefärbt worden. Für den Farbzusatz dürfte sich schwer eine andere Erklärung finden lassen als die, daß er ein schöneres Aussehen geben soll. Es wurden von uns selbst Reisproben, welche nicht getalkt waren, mit Talkpulver geschüttelt und ich kann den Versuch zur Wiederholung nur empfehlen. Vergleicht man den ursprünglichen nicht getalkten Reis mit dem getalkten, so wird man sofort erkennen, welche vorteilhafte Veränderung im Aussehen derselbe erfahren hat. Es ist übrigens die Verwendung von Talk neben blauer Farbe zum Glänzendmachen von Nahrungsmitteln nichts Neues. Wir haben schon vor einer Reihe von Jahren wiederholt grünen Thee beanstandet, der meist mit Berlinerblau und Talk gefärbt war. In einem Falle wurden die Erhebungen bis zu dem Londoner Ursprungshaus verfolgt und uns von dort die Mitteilung gemacht, daß diese Manipulationen bereits in China vorgenommen und fast ausnahmslos die grünen Thees dort so behandelt würden. Was nun den Nachweis aller dieser Schönungsmittel anbelangt, so wurde hierüber in letzter Zeit viel geschrieben.

Syrupzusatz läßt sich leicht durch den Geschmack erkennen. Nimmt man ein Löffelchen Reis in den Mund, so fällt bei mit Syrup behandeltem Reis sofort ein süßer Geschmack auf, der aber rasch wieder verschwindet. Schüttelt man eine Probe mit kaltem Wasser und filtriert sofort ab, so erhält man mit dem Filtrate eine starke Reduktion von Fehling'scher Lösung.

Farbstoffe und Talk lassen sich leicht mit Chloroform nach Forster[1]) abtrennen und unter dem Mikroskope feststellen. Der Talkzusatz wird nach meinen Erfahrungen sowohl in der Form von Speckstein als auch von eigentlichem Talk gegeben. Während Speckstein kryptokrystallinisch ist, zeigt Talk phanerokrystallinische Struktur. Es kommt dies erst unter dem Mikroskope zum Vorschein. Man findet in einigen Fällen ausgesprochene plattige Talk-Krystallschuppen, während in anderen Fällen mehr spießförmige und weniger deutlich krystallinische feinste Splitterchen sich erkennen lassen, die offenbar von Specksteinpulver herrühren. Vergleichspräparate mit Talk und Specksteinpulver lassen sofort den Unterschied erkennen. Die Farbstoffpartikelchen sind als glänzende blaue Pünktchen eingestreut, die sich leicht mikrochemisch charakterisieren lassen. Ultramarin hält das Glühen aus, findet sich also auch im geglühten Talkpulver noch unversehrt; auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure verschwindet es dagegen sofort. Berlinerblau und Indigo sind im geglühten Präparat verschwunden. Im nichtgeglühten Präparat wird Berlinerblau durch einen Tropfen Kalilauge, Indigo durch einen Tropfen verdünnter Salpetersäure sofort zerstört.

Die quantitative Bestimmung des zugesetzten Talkpulvers kann auf verschiedene Weise erfolgen. Forster hat 5 g Graupen oder Reis verascht, die Asche mit Soda und Salpeter geschmolzen und aus der quantitativ bestimmten Magnesia nach der Talk-Formel $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ den Talkgehalt berechnet. Als ich die Arbeit seinerzeit las, fiel mir sofort auf, daß Forster damit auch den Gehalt der Gersten- bezw. Reisasche an Magnesia auf Talk berechnet. In König's Nahrungs-

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, 11, 36.

mittelchemie[1]) findet man folgende Zahlen: Aschengehalt der Graupen 1,0—1,2 %, Magnesiagehalt der Gerstenasche 8,83 %. Daraus berechnet sich der Magnesiagehalt der Gerste zu 0,105 % MgO. Käuflicher geschälter Reis enthält im Durchschnitt 1,03 % Asche; Magnesiagehalt der Reisasche 12,60 % ergibt 0,120 % MgO im Reis.

Nach Naumann-Zirkel enthält Talk 31,7 % Magnesia. Es würde sich also aus dem Magnesiagehalte der Graupen- und Reisasche durchschnittlich ein Talkgehalt von 0,325 bis 0,399 % berechnen. Matthes[2]) hat schon auf diesen etwaigen Fehler hingewiesen und er behandelt seine Gerstenasche daher mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Magnesiagehaltes der Gerste bezw. des Reises. Matthes gibt an, daß, wenn auch der Fehler durch Zurechnung des Magnesiagehaltes der Cerealien gering sein mag, jedenfalls der Talkgehalt zu hoch gefunden werden wird. In einer weiteren Arbeit von Hefelmann[3]) wird das Ausschüttel-Verfahren mit Wasser unter Abzug der Asche der mitgerissenen Mehlsubstanz empfohlen.

Ich habe kürzlich Graupen, die mir etwas stark getalkt erschienen, dreimal mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt, das Chloroform verjagt, den Rückstand geglüht und gewogen; es fanden sich 0,51 % Talk. Eine weitere Probe von etwa 28 g Graupen habe ich verascht, die kohlehaltige Asche mit verdünnter Salpetersäure behandelt, abfiltriert und den Rückstand gewogen. Es wurden so 0,504 % Talk gefunden. In der salpetersauren Lösung wurde nun die Magnesia der Gerstenasche bestimmt. Es wurden gefunden in 28,2425 g Graupen 0,1340 g $Mg_2P_2O_7$, woraus sich 0,0485 g MgO berechnen. Auf 100 g Graupen ergibt das 0,171 g MgO, woraus sich ein Talkgehalt von 0,532 % berechnet. Aus diesem Versuche ist ersichtlich, daß das Verfahren, direkt aus dem Gesamt-Magnesiagehalt der Aschen den Talkzusatz zu berechnen, durchaus zu verwerfen ist, da man hierdurch zu unrichtigen Zahlen gelangt. Es würde sich im vorliegenden Falle ein Talkzusatz von 1,03 % berechnet haben, während noch nicht die Hälfte vorhanden war.

In dem in Salpetersäure unlöslichen Rükstande wurde ein Prozentgehalt von nur 23,55 % MgO gefunden. Da Talk 31,7 % MgO enthält, geht daraus hervor, daß auch dieser Rückstand nur z. T. Talk war, es berechnet sich aus diesem Magnesiagehalt ein Prozentsatz von 0,37 % Talk für die Graupen, also nur 1/3 von dem aus dem Gesamt-Magnesiagehalt der Graupenasche berechneten Talkzusatz.

Das Ausschütteln mit Chloroform hat in diesem Falle sehr gut mit dem durch Veraschen etc. in der beschriebenen Weise gefundenen Werte übereinstimmende Ergebnisse geliefert. Bemerkt muß werden, daß nach meiner Untersuchung die vorliegenden Graupen nicht mit Syrup behandelt waren. Bei gleichzeitig erfolgter Behandlung mit Syrup dürften die Dextrine desselben ein Ablösen des Talkes durch Chloroform verhindern und daher ein Ausschütteln mit Wasser oder noch besser ganz verdünntem Alkohol vorzuziehen sein.

---

[1]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. IV. Aufl., 1. 631, und 2, 771,

[2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, 11, 76.

[3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, 11, 309.

Die Feinheitsbestimmung der Mehle.

Von

Dr. Neumann Wender.

Mitteilung aus der k. k. Allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Czernowitz.

Mit der außerordentlichen Entwickelung der Mühlenindustrie haben auch die technischen Verfahren zur Gewinnung feiner und feinster Mehlsorten eine bedeutende Ausgestaltung erfahren und sind heute fast an der Grenze des Erreichbaren angelangt. Dies gilt insbesondere für Weizenmehl, von welchem 8—13 Nummern in den Handel gebracht werden [1]).

Nach den Angaben in Pappenheim's Mühlenkalender (1904) werden in den Mühlen in Wien nachstehende Mahlergebnisse erzielt:

No.		No.			
0 Auszugmehl . .	19,00 %	5 Mittelbrotmehl .	8,00 %	Feinkleie	15,00 %
1 Mundmehl-Auszug	10,00 „	6 Brotmehl . . .	6,00 „	Grobkleie	6,00 „
2 Extra-Semmelmehl	11,50 „	7 Schwarzmehl . .	4,00 „	Tarar-Abfälle . .	1,00 „
3 Semmelmehl .	3,00 „	7 1/2 Schwarzmehl .	2,50 „	Trieur-Abfälle . .	1,50 „
4 Extra-Brotmehl	5,50 „	8 Futtermehl . .	5,00 „	Verstaubung . . .	1,50 „

Die Preise der einzelnen Mehlnummern weichen nicht unbedeutend voneinander ab. So gibt beispielsweise einer der letzten Handelsberichte nachstehende Preise für 50 kg der verschiedenen Sorten Weizenmehl (ab Budapest inkl. Sack) an:

No.	0	1	2	3	4	5	6	7	7 1/2	8
Kr.	12,60	12,20	11,70	11,20	10;90	10,50	9,80	9,00	8,20	5,70

Bei diesen großen Preisunterschieden liegt es im Interesse des Käufers die richtige Nummer zu erhalten, und eine einfache sichere Methode zur Unterscheidung, der einzelnen Mehlsorten ist daher sehr erwünscht.

Zur Feststellung der Feinheit der Mehle bedient man sich sowohl in den Mühlen, als auch im Handel der Farbenunterschiede, die das untersuchte Mehl mit sogenannten Normal-Mehlmustern zeigt. Während früher ein einfacher Vergleich der Mehlproben vorgenommen wurde, hat Pekar in den 60-er Jahren diese Methode verbessert. Das heute übliche „Pekarisieren“ wird derart ausgeführt, daß man eine kleine Mehlmenge auf einem glatten Brettchen 2 mm hoch aufschichtet, glatt drückt und durch einen seitlichen Ruck ins Wasser taucht. Die nebeneinander befindlichen Proben werden auf ihre Farbe verglichen, welche bei feinsten Nummern blendendweiß, bei geringeren Sorten grau oder hellgelb erscheint.

Die Unterscheidung der feinen Farbenunterschiede benachbarter Nummern ist außerordentlich schwierig und führt oft zu unrichtigen Angaben. Daß diese Methode zur Beurteilung der Feinheit der Mehle und zu ihrer Klassifikation in der Praxis nicht genügt, geht am besten daraus hervor, daß in Ungarn fortwährend Prozesse wegen Lieferung nichtqualitätsmäßiger Mehle stattfinden.

Vor zwei Jahren hat eine vom Bürgermeister der Stadt Budapest veranlaßte Enquete in Angelegenheit der Mehlverfälschung stattgefunden [2]).

[1]) Eine neu eingerichtete Mühle in Böhmen erzeugt jetzt sogar 19 Nummern.

[2]) Nach einem Berichte in der „Politik“ vom 28. November 1903.

Anlaß hierzu haben zahlreiche Anzeigen gegen Mehlhändler gegeben, die einer Verfälschung des Mehles in der Weise beschuldigt wurden, daß sie angeblich unter der Bezeichnung einer feineren Mehlsorte, eine gröbere verkauften. Die Mehlhändler machten ihrerseits die Mühlen verantwortlich, die infolgedessen vielen Unannehmlichkeiten ausgesetzt waren.

Bei dieser am 21. November 1903 abgehaltenen Enquete kam es zum Ausdrucke, daß die Beurteilung des Mehles nur nach der Farbe unzulässig ist, daß die Farbe des Mehles allein, auch keineswegs einen Maßstab für die Beurteilung abgeben kann, da dieselbe von manchen Zufälligkeiten abhängig ist. So ist es z. B. Tatsache, daß das feinste Mehl aus Theißweizen nicht eine reinweiße Farbe hat, sondern ins Gelbliche schimmernd, elfenbeinartig aussieht. Es ist ferner eine bekannte Tatsache, daß das Mehl desto weißer ist, in je feineren Staub der Weizen zerrieben worden war, während andererseits die Qualität des Mehles nach einem gewissen Grade der Zerreibung nicht mehr besser, sondern entschieden geringer wird. Es folgt daraus, daß das fein gemahlene Mehl wohl weißer ist, als das sogenannte griffige und doppeltgriffige, aber in betreff der Qualität den letzteren Vermahlungssorten nachsteht. Man einigte sich schließlich bei dieser Enquete dahin, an das Ackerbauministerium eine dringliche Eingabe zu richten, in welcher gebeten wird, die jetzige Methode der Mehluntersuchung durch eine zweckmäßige, den neuen Forschungen und Erfahrungen angemessene zu ersetzen.

An Versuchen, die alte Pekar'sche Prüfungsmethode durch schärfere und zuverlässigere zu ersetzen, hat es nicht gefehlt. Schon vor Jahren hat Holz[1]) den Vorschlag gemacht, den Feinheitsgrad des Mehles dadurch zu bestimmen, daß man die aufgehäuften Proben mit 1 %-iger, alkoholischer Phloroglucinlösung befeuchtet und dann mit Salzsäure übergießt. Die Häufchen färben sich so schwach rosa bis dunkelrot, je nach dem Feinheitsgrade der Mehle, wobei die Schalenteilchen sehr deutlich hervortreten. Dieselbe Probe kann man auch mit Karbolwasser ausführen, welches die Schalenteilchen des Mehles dunkelrotbraun färbt.

Auch diese Probe ist wenig verläßlich, weil gerade die feineren Nummern keinen Unterschied in der Nuancierung der Farbe zeigen und es übrigens nicht jedem leicht fällt, feine Farbenunterschiede richtig zu beurteilen.

Aus diesem Grunde wurde der Vorschlag gemacht, die Gewebefragmente in der Mehlprobe zu zählen, um zu ziffermäßigen Vergleichsresultaten zu gelangen. Diese Gewebefragmente rühren von Kleienbruchstücken her, die nach der heute üblichen Art der Vermahlung in um so größerer Menge im Mehle auftreten werden, je weniger fein das Mehl ist.

Eine derartige mikroskopisch-quantitative Bestimmung der Kleienbestandteile wurde in ausgedehntem Maße von Girard[2]) ausgeführt. Derselbe unterscheidet schädliche Bestandteile, welche die Farbe des Mehles und die Qualität des Brotes beeinträchtigen — zu diesen gehören Teile der Kleberzellen und des Keimes — und unschädliche Kleienbestandteile, welche die Qualität nicht beeinflussen, als welche Girard Teile der Frucht- und Samenschale, sowie des Haarschopfes des Weizens bezeichnet.

Girard fand in Mehlen aus weichem Weizen nachstehende Mengen schädlicher und unschädlicher Kleienbruchstücke:

1 g Weizenmehl enthielt:

Ausbeute des Mehles . . .	40 %	60 %	70 %	75 %	80 %
Unschädliche Bestandteile .	4400	8000	8400	9900	8100
Schädliche Bestandteile . .	2500	6100	7800	9700	21600
Im ganzen Kleienbruchstücke	6900	14100	16200	19600	29700

[1]) Apoth.-Ztg. 1892, 7, 42.

[2]) Compt. rend. 1895, **121**, 858.

Bei Mehl aus hartem Weizen mit 88% Ausbeute betrug die Gesamtsumme der Kleienbestandteile aus 1 g Mehl 61000.

Man sieht, daß tatsächlich mit der Zunahme der Feinheit der Mehle die Kleienbestandteile sehr stark abnehmen.

Girard bediente sich zur Ausführung seiner Untersuchungen einer Zählkammer, ähnlich wie sie zum Auszählen von Bakterien verwendet wird.

Collin[1]) beschreibt ein ähnliches Verfahren, welches darauf beruht, daß man das Mehl mit Wasser verrührt, die Proben auf den Objektträger bringt, Glycerin hinzufügt und das Präparat bis zum Sieden erhitzt. Bei 120-facher Vergrößerung läßt sich die Zahl der Gewebefragmente im Gesichtsfelde bestimmen und die Qualität des Mehles durch Vergleich mit Kontrollpräparaten abschätzen.

A. v. Vogl[2]) erleichtert das Auszählen, indem er die Gewebefragmente mit alkoholischer Naphtylenblaulösung färbt, welches die Stärkekörner und die Membranen der Stärkezellen ungefärbt läßt.

Diese Methoden können zu Vergleichszwecken recht gut dienen, dürften aber für die Praxis zur Beurteilung der Feinheit der Mehle sowie zur Betriebskontrolle in der Mühle kaum verwendbar sein.

Zahlreiche Analysen des Weizenkornes haben zu dem Ergebnisse geführt, daß die einzelnen Bestandteile in demselben verschieden verteilt sind. So ist der Keim bedeutend reicher an Fett als die übrigen Teile des Kornes, während die Kleberschicht größere Mengen Stickstoff und Asche besitzt, als das Endosperm.

Hierüber hat zuerst W. Mayer[3]) in seinen Untersuchungen über die Cerealien aus den Provinzen Bayerns Mitteilung gemacht. Derselbe gelangte zu dem Ergebnisse, daß die verschiedenen von einer und derselben Frucht gemahlenen Mehlsorten umso weniger Stickstoff und Asche enthalten, je weißer und feiner sie sind. Mayer fand in 100 Teilen Trockensubstanz:

	No.	Asche	Stickstoff
Superfeines Weizenmehl . . .	0	0,58 %	2,01 %
Weizenmehl	4	1,29 „	2,19 „
Weizenkleie	6	5,72 „	4,32 „

Verf. bemerkt hierzu, daß zwischen dem Mehl No. 0 und der Kleie No. 6 fünf Mehlsorten und eine Kleiensorte liegen.

Zu gleichen Ergebnissen gelangte auch Dempwolf[4]). Derselbe fand bei Mehl aus ungarischem Weizen an Asche in

	Auszugmehl	Semmelmehl	Brotmehl	Schwarzmehl	Kleien
Asche	0,41	0,60	0,96	1,55	5,46 %

Aus diesen vor Jahrzehnten ausgeführten Untersuchungen geht klar hervor, daß ein Mehl um so weniger Asche enthält, je weniger Kleienbestandteile in ihm enthalten sind, und daß sich aus dem Gehalt an Asche im allgemeinen ein Schluß auf die Qualität der Mehlprobe ziehen läßt.

Tatsächlich wurden in den letzten Jahren diese Untersuchungen wieder aufgenommen und haben sich insbesondere Balland, Romberg, Wittmack und Vedrödi mit dem Studium der Beziehung des Aschengehaltes zum Feinheitsgrade der Mehle beschäftigt.

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1898, [6] 8, 97.

[2]) A. v. Vogl: Die wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel. 1899, 17.

[3]) Ergebnisse landwirtschaftlicher und agrikulturchemischer Versuche. München 1857, Heft 1, S. 45.

[4]) Annalen der Chemie und Pharmazie 1869, 149, 343.

Vedrödi[1]) gelangte zu dem Ergebnisse, daß der Aschengehalt der ungarischen Mehle zwischen 0,2 und 3,15 % schwankt. Er bestimmte in zahlreichen Mehlen den Aschengehalt und klassifiziert die Mehle auf Grund nachstehender Grenzzahlen für den Aschengehalt:

Mehl No.	Asche	Mehl No.	Asche
0	0,28—0,34 %	5	0,61—0,70 %
1	0,35—0,39 „	6	0,71—1,16 „
2	0,40—0,43 „	7	1,17—1,80 „
3	0,44—0,52 „	8	1,81—3,15 „
4	0,53—0,60 „		

Nach dem gleichen Verfahren untersuchten Fabris und Severini[2]) zahlreiche italienische Mehle, welche ebenso numeriert sind, wie die ungarischen Sorten. Dieselben fanden ebenfalls, daß der Aschengehalt des Mehles zu seiner Feinheit in einem ganz bestimmten Verhältnisse steht, doch war es ihnen nicht möglich, den Aschengehalt für jede Feinheitsnummer genau zu fixieren.

Arwaldo Fachinato[3]) hat gleichfalls italienische Mehle untersucht, ist jedoch der Ansicht, daß man sich aus dem Aschengehalte allein kein Urteil über die Qualität des Mehles bilden könne. Er hält die Bestimmung des Säuregrades im alkoholischen Extrakt des Mehles unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator für wertvoller.

Wittmack und Nathanson[4]) untersuchten den Aschengehalt gleicher Mehlsorten einer und derselben Mühle im Laufe eines längeren Zeitraumes, um festzustellen, ob die Mahlprodukte ungefähr denselben Aschengehalt aufweisen. Sie fanden beispielsweise für Roggenmehl:

Mehl No.	0	I	II	III
Januar . . .	0,571	0,821	1,790	2,345
Februar . . .	0,440	0,864	1,900	2,120
März	0,576	0,817	1,900	2,500
April	0,512	0,785	1,545	2,112
Mai	0,555	0,969	1,880	2,170
Juni	0,583	0,988	1,951	2,225
Juli	0,561	1,004	1,865	2,435
August . . .	0,515	0,899	1,600	2,500
September . .	0,493	0,836	1,410	2,159
Oktober . . .	0,397	0,754	1,690	2,290
November . .	0,504	0,811	1,620	2,200
Dezember . .	0,483	0,769	1,540	2,250

Trotz der in den einzelnen Monaten auftretenden nicht geringeren Differenzen kann die Aschenbestimmung auch für Roggenmehle, wie dies schon Romberg hervorgehoben hat, zur Festellung der Nummer dienen.

Im Jahre 1895 machte Cerkez[5]) darauf aufmerksam, daß die Klassifikation der Mehle auf Grund ihres Aschengehaltes, sehr nachteilig wäre für solche Mühlen, die mit Mühlsteinen arbeiten, da der Aschengehalt der Mehle an und für sich sehr gering sei und schon einige Zentigramm des vom Mühlstein abgewetzten Sandes hinreichen könnten, um ein Mehl bezüglich der Feinheit um einige Nummern zu verschieben.

Cerkez schlägt vor, statt des Aschengehaltes den Fettgehalt zu bestimmen, da ein Mehl um so mehr Öl enthält. je geringwertiger es ist.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 691.

[2]) Annali laboratori. Rom 1897.

[3]) Gaz. chim. Ital. 1903, 32, II, 543.

[4]) Mitteilung der Versuchsstation des Verbandes deutscher Müller 1901.

[5]) Zeitschr. analyt. Chem. 1895, 34, 663.

Als Grenzwerte bezeichnet er folgende Fettgehalte für die Mehle:

No. 0	von 0,60—0,75 %		No. 5	von 1,46—1,62 %
„ 1	„ 0,96—1,05 „		„ 6	„ 1,63—1,84 „
„ 2	„ 1,06—1,15 „		„ 7	„ 1,85—2,50 „
„ 3	„ 1,16—1,25 „		„ 8	„ 2,51—3,45 „
„ 4	„ 1,26—1,45 „			

Vedrödi[1]) hat gegen diesen Vorschlag von Cerkez später Stellung genommen und an neuerdings ausgeführten Untersuchungen mit ungarischen Mehlen die Überlegenheit seiner Methode gegenüber der Fettbestimmungsmethode nachgewiesen. Er bestimmte in 56 Mehlsorten neben der Asche auch den Fettgehalt und verglich den nach beiden Methoden gefundenen Feinheitsgrad mit dem von den Mühlen angegebenen. Hiebei ergab sich nur in zwölf Fällen eine vollständige Übereinstimmung zwischen der Feinheitsnummer der Mehle und der nach den Aschen- und Fettmethoden festgestellten Zahlen. Eine Übereinstimmung nach seiner Methode ergab sich in 40 Fällen, während dies bei der Methode von Cerkez nur in 19 Fällen festgestellt werden konnte. Eine vollständige Untersuchungsreihe bezüglich des Fettes und Aschengehaltes verschiedener Mehlnummern aus demselben Korne, in einer Wiener Mühle gewonnen, gibt S. Weinwurm[2]) an, die vergleichshalber nebeneinander gestellt werden mögen:

	Fett	Asche		Fett	Asche
Weizen, ganzes Korn	1,98 %	2,09 %	Weizenmehl No. 4	1,10 %	0,53 %
Weizenmehl No. 0	0,83 „	0,47 „	„ „ 5	1,15 „	0,55 „
„ „ 1	0,92 „	0,50 „	„ „ 6	1,17 „	0,56 „
„ „ 2	0,97 „	0,52 „	„ „ 7	1,28 „	0,74 „
„ „ 3	1,05 „	0,55 „	„ „ 8	1,30 „	0,81 „

Man ersieht aus diesem Beispiele, daß weder die von Vedrödi noch die von Cerkez vorgeschlagene Numerierung für die in Wien gewonnenen Mahlprodukte anwendbar ist.

Mehl No. 0 mit 0,47 % Asche müßte als Mehl No. 3 klassifiziert werden, Mehl No. 6 mit 0,56 % Asche als Mehl No. 4 u. s. w. Auch bezüglich des Fettgehaltes würde die Klassifikation nicht stimmen. Mehl No. 3 enthält z. B. 1,05 % Fett, was nach Cerkez dem Mehl No. 1 zukommt, Mehl No. 5 mit 1,15 % Fett würde als No. 2 bezeichnet werden.

Ein anderes Beispiel für die widersprechenden Angaben dieser Methoden ist der jüngsten Literatur zu entnehmen.

Behufs Bestimmung des Stärkegehaltes hat Witte[3]) eine Weizenmehlsorte genau analysiert. Dieselbe besaß 0,2775 % Asche und 1,262 % Fett. Wollte man dieses Mehl klassifizieren, so müßte dasselbe nach dem Aschengehalte als No. 0, nach dem Fettgehalte aber als No. 4 bezeichnet werden.

Mit dem gleichen Gegenstande haben sich ferner Dennstedt und Voigtländer[4]) beschäftigt. Sie wiesen die Minderwertigkeit der Methode des Pekarisierens zur Beurteilung der Qualität der Mehle im zolltechnischen Sinne nach und halten auch die Bestimmung nach dem Aschengehalte für eine nicht minder zufällige.

Ebenso verwerfen sie die Bestimmung des Fettgehaltes, der als nebensächlicher Bestandteil bei der Wertbestimmung der Mahlprodukte auszuschließen ist. Verff. halten die Bestimmung der Stärke für diese Zwecke am besten geeignet und schlagen ihre kolorimetrische Methode[5]) vor. Die von ihnen untersuchten Mehle zeigten nachstehende Zusammensetzung:

---

[1]) Vortrag auf dem III. internat. Kongreß für angew. Chemie in Wien 1898.

[2]) Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zucker-Industrie u. Landwirtschaft 1890, Heft II.

[3]) Diese Zeitschrift 1904, 7, 65.

[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, 2, 228.

[5]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, 2, 173.

Mehl No.	Asche	Fett	Stärke	Ausbeute
I	0,42 %	1,00 %	63,40 %	63 %
II	0,65 „	1,00 „	57,50 „	35 „
III	1,69 „	3,25 „	44,80 „	3 „

Die besten Qualitäten weisen somit den größten Gehalt an Stärke auf, und halten die Verff. dafür, daß der Stärkegehalt der Weizenmehle wertvolle Anhaltspunkte für ihre Beurteilung namentlich in zolltechnischer Beziehung geben kann, vielleicht zuverlässigere als die Aschenbestimmung, weil der Aschengehalt namentlich in den minderwertigen Mehlen durch den unter gewissen Umständen stark schwankenden Aschengehalt des Weizenkornes beeinflußt wird.

Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß wir bis heute tatsächlich noch keine einwandfreie Methode zur Beurteilung des Feinheitsgrades der Mehle besitzen. Es ist klar, daß uns die Verteilung der Asche, des Fettes, des Stickstoffes und der Stärke im Korn wichtige Anhaltspunkte liefert und daß mit Berücksichtigung derselben eine wissenschaftlich begründete Methode ausgearbeitet werden könnte.

Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß, wie Vedrödi richtig bemerkt, die Grenzzahlen nur auf Grund der Analysen sehr zahlreicher, aus den verschiedensten Weizensorten gewonnenen Mehle aufgestellt werden dürfen, wobei verschiedene Umstände wie Klima, Düngungsart, Varietät des Weizens und Wassergehalt zu berücksichtigen wären.

Der Weizen verschiedener Länder zeigt so große Unterschiede in der Zusammensetzung, daß man gar nicht daran denken kann, dieselbe durch eine einheitliche Formel auszudrücken. Ebenso würde es auch willkürlich sein, wenn man den harten und weichen Körnern eine ganz bestimmte Zusammensetzung zumessen wollte.

Wir haben Balland[1]) in dieser Richtung eingehende Untersuchungen zu verdanken. Derselbe fand folgende Grenzzahlen bei 300 Weizenproben verschiedener Herkunft:

Feuchtigkeit	8,84 – 16,90 %	Cellulose	1,46—3,94 %
Stickstoff-Substanz	7,06—15,58 „	Asche	1,10—2,56 „
Fett	1,10— 2,40 „	Gewicht von 100 Körnern	1,75—6,13 g
Stärke und Zucker	66,34—76,17 „		

In der Praxis kommt die gute Qualität eines Weizens nicht allein in der Qualität des daraus erzeugten Mehls zum Ausdruck, sondern zeigt sich auch in der besseren Ausbeute, die das Rohmaterial bietet. So ist es beispielsweise bekannt, daß 1 Meterzentner Weizen bei dem in den ungarischen Mühlen geübten Mahlverfahren ungefähr 72 % Mehl, 25 % Futtermehl und Kleie liefert, während der Rest auf Abfälle und Verstaubung entfällt. Diese Ziffern erleiden bei den aufeinander folgenden Jahrgängen nur geringe Verschiebungen um 1 bis 2 % zugunsten oder ungunsten der Mehlausbeute gegenüber der Kleienausbeute.

Von größerer Bedeutung dagegen sind die Verschiebungen, welche sich bei den welchselnden Jahrgängen des Rohmaterials in der qualitativen Zusammensetzung der Mehlausbeute ergeben. Denn die zehn Mehlqualitäten, welche die großen ungarischen Mühlen erzeugen, bilden nicht feste Quoten der Produktion, sondern ändern sich mit der Qualität des Rohmaterials. Ferner ist zu beachten, daß die Numerierung der Mehlsorten in den verschiedenen Ländern eine ziemlich willkürliche ist und

[1]) Wochenschr. Brauerei 1897, 14, 126.

oft gar nicht begründet erscheint. Während in Österreich bis zu 13 Nummern in den Handel gebracht werden, sind in Ungarn und Deutschland 8—9, in England und in Amerika nur 3 Mehlnummern handelsüblich.

Mit Recht hebt Maurizio in seinem vortrefflichen Buche[1]) hervor, wie wünschenswert es sei, daß bei der Numerierung der Mehle einheitlich verfahren werde. „Hat der Käufer die Wahl zwischen den Mehlen No. 1 und 3, so wählt er das hellste sehr zu seinem eigenen Schaden. Die Preise stehen hier in keinem Verhältnisse zum Brotvolumen und Gehalt an Kleber und deswegen wendet sich Balland gegen den „blutage exagéré", der mehr und mehr Mode wird und dem der Müller gezwungen folgen muß. Amerika und England kennen bekanntlich nur wenige Mehlsorten."

Einem Berichte der Österr.-Ungar. Müllerzeitung vom 29. Oktober 1905 zufolge hat in jüngster Zeit die zentralchemische Versuchsstation in Budapest neuerdings Versuche zu dem Zwecke angestellt, um festzustellen, welchen Einfluß das Mahlverfahren auf die Qualität des Mehles übt. Direktor Kosutányi faßt das Ergebnis der Versuche in folgendem zusammen: „Die allzufeine Vermahlung ist von abträglichem Einflusse auf den Klebergehalt und sonach auf die Qualität des Mehles; die Erzeugung vieler Mehlsorten hat keine praktische Bedeutung und ist zu erwägen, ob es nicht zweckmäßiger wäre, anstatt acht bis neun Sorten nur vier bis fünf Sorten zu erzeugen und die weiße Farbe des Mehles nicht über alle sonstigen Eigenschaften zu stellen."

Die Bestimmung des Aschengehaltes zur Klassifizierung der Mehle hat übrigens den Nachteil, daß zur Ausführung der Untersuchung ein sehr geübter Analytiker gehört, da die geringsten Fehler bedeutende Verschiebungen in der Numerierung zur Folge haben. Eine derartige Untersuchung ist aber auch recht zeitraubend.

Ist somit auch die Aschenprobe für das chemische Laboratorium und den Sachverständigen in Streitfällen von nicht zu unterschätzendem Werte, so stehen doch der allgemeinen Einführung derselben in der Müllereipraxis aus oben angeführten Gründen bedeuteude Hindernisse im Wege.

Eine einfache, rasch durchführbare und keine große Sachkenntnis erfordernde Methode, die sich für die Betriebskontrolle in der Mühle und für die Beurteilung der Mehle im Handel und Verkehr eignet, dürfte den Bedürfnissen der Interessenten eher gerecht werden, als eine umständliche chemische Analyse, die schließlich doch auch nur relative Werte ergibt.

Eine derartige Methode bringe ich im nachstehenden in Vorschlag, wobei ich vorausschicke, daß auch diese nur relative Zahlen liefert, welchen man keinen größeren Wert beimessen kann, als den Aschen- und Fettzahlen. Die Methode zeichnet sich jedoch durch ihre Einfachheit und rasche Ausführbarkeit aus, weshalb sie gerade den Bedürfnissen der Praxis entspricht.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das katalytische Verhalten des Getreides und der Mehle[2]) habe ich die Beobachtung gemacht, daß die Wasserstoffsuperoxyd katalysierenden Enzyme im Korne derart verteilt sind, daß die äußeren Schichten desselben, ebenso der Keim bedeutend reicher an Enzymen sind, als das Endosperm. Diese Beobachtung wurde

---

[1]) Maurizio, Getreide, Mehl und Brot. Berlin 1903, Verlag von Paul Parey.

[2]) Österr. Chem.-Ztg. 1904, 7, 173.

in der Folge durch J. F. Hoffmann und P. Spiegelberg[1]) vollauf bestätigt, welche gleich mir den Nachweis erbrachten, daß die das Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Bestandteile wesentlich in der Kleie vorkommen. Die Größe der Sauerstoffentwickelung nimmt in folgender Reihe zu: Stärke, Kleber, Mehl, ganze Körner, Malzkeimlinge, Getreideschrot, Kleie. Feine Kleie entwickelte nach den Untersuchungen der genannten Autoren in derselben Zeit mehr Gas als die grobe Kleie. Bringt man eine Mehlprobe mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so findet sofort eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoff statt, das Hydroperoxyd wird durch die im Mehle enthaltenen Katalasen in Wasser und Sauerstoff gespalten. Der entweichende Sauerstoff läßt sich messen oder gewichtsanalytisch bestimmen. Für die Praxis reicht die volumetrische Bestimmung aus, dieselbe ist äußerst bequem und kann bei einiger Übung auch von Laien ausgeführt werden.

Man verfährt am besten in folgender Weise:

Eine gewogene Menge Mehl wird in einer Schale mit Wasser zu einem klümpchenfreien Brei verrieben und dieser verlustfrei in einen Kolben gespült. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel verschlossen. Die eine Bohrung nimmt eine mit Glashahn verschließbare Meßpipette auf, während in der anderen Bohrung sich ein knieförmig gebogenes Glasrohr befindet, welches mit der Gasmeßröhre verbunden ist.

Nach dem Verschließen des Apparates wird das Wasser in der Meßröhre auf den Nullpunkt eingestellt und aus der Meßpipette die gewünschte Menge Wasserstoffsuperoxyd zufließen gelassen. Es beginnt sofort die Entwickelung des Gases, dessen Menge nach einer bestimmten Zeit im Meßrohre abgelesen wird[2]).

100 g Mehl verschiedener Herkunft haben aus 35 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 12 Vol.-% innerhalb einer Stunde nachstehende Mengen Sauerstoff abgespalten:

Weizenmehl No. 1	169 ccm	Maismehl, frisch	389 ccm
Weizenstärke	8 „	„ 1 Jahr alt	392 „
Weizenkleie	342 „	„ 3 „ „	369 „
Roggenmehl No. 0	153 „	Buchweizenmehl	304 „
Roggenkleie	330 „	Bohnenmehl	280 „

Man ersieht schon aus diesen Zahlen, daß die Kleien und kleiehaltigen Mehle bedeutend mehr Sauerstoff abzuspalten vermögen, wie die reinen Mehle.

Um den Einfluß der Vermahlung beziehungsweise der Feinheit der Mehle kennen zu lernen, wurde zunächst eine Reihe von Weizenmehl der Czernowitzer Dampfmühlen-Aktien-Gesellschaft untersucht und nachstehende Werte erhalten:

Weizenmehl No.	0	1	2	3	4	5	6	7	7½
Sauerstoff ccm	64	86	92	140	159	164	190	241	243

Zu diesen Versuchen wurden je 50 g Mehl mit 100 ccm Wasser in einer Schale sorgfältig verrieben, mit weiteren 100 ccm Wasser nachgespült und 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd katalysiert.

[1]) Wochenschr. Brauerei 1905, 22, 441.

[2]) Ein handlicher Apparat wird von der Firma F. Hugershoff in Leipzig geliefert.

Die Versuche wurden stets bei 20° C ausgeführt. Die Versuchsreihe bringt den Einfluß der Feinheit der Mehle sehr deutlich zum Ausdrucke und zwar katalysiert ein Mehl um so stärker, je höher die Nummer desselben ist, d. h. je mehr Kleienbestandteile es enthält.

In der Folge habe ich bei meinen Untersuchungen stets 25 g Mehl und 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 12 Vol.-% verwendet. Das Mehl wurde mit 100 ccm Wasser zu einer klümpchenfreien milchigen Flüssigkeit verrührt und mit weiteren 100 ccm Wasser nachgespült. Die Katalyse erfolgte bei 20° C. Die Bestimmung des Druckes wurde unterlassen, weil sie auf das Ergebnis ohne wesentlichen Einfluß ist.

Zur Untersuchung gelangten 3 Reihen von Mehlen verschiedener Herkunft, welche folgende Sauerstoffzahlen lieferten:

Mehltype No.	I. Mehle aus der Dampfmühlen-Aktien-Gesellsch. in Czernowitz	II. Mehle aus der Elisabeth-Dampfmühlen-Akt.-Ges. Budapest	III. Mehltypen der Wiener Frucht- und Produktenbörse
0	37 ccm	39 ccm	21 ccm Sauerstoff
1	43 „	44 „	37 „ „
2	46 „	51 „	51 „ „
3	72 „	78 „	62 „ „
4	80 „	84 „	71 „ „
5	82 „	85 „	77 „ „
6	98 „	92 „	82 „ „
7	106 „	108 „	86 „ „
7½	117 „	112 „	118 „ „

Eine Versuchsreihe wurde auch gewichtsanalytisch durchgeführt. Hierbei wurde ein kleiner Erlenmeyer-Kolben benutzt, der mit doppelt durchbohrtem Gummipfropfen verschlossen war. Die eine Bohrung diente zur Aufnahme eines mit Schwefelsäure beschickten Gärventils, das mit Bunsen'schem Gummischlauchventil versehen war. In der zweiten Bohrung befand sich eine Pipette mit Glashahn zur Aufnahme von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd.

In das Kölbchen wurden 10 g Mehl gebracht, 50 ccm Wasser zugefügt, gut umgerührt, der Verschluß aufgesetzt und das Gesammtgewicht bestimmt. Hierauf wurde der Glashahn geöffnet, das Wasserstoffsuperoxyd auf einmal einfließen gelassen, unter zeitweiligem Umrühren eine halbe Stunde bei 20° C katalysieren gelassen und sodann die Gewichtsabnahme ermittelt.

Die Mehlproben No. III entwickelten hierbei nachstehende Sauerstoffmengen:

Mehltype No.	0	1	2	3	4	5	6	7	7½
Sauerstoff g	0,0176	0,0244	0,0283	0,0452	0,0503	0,0575	0,0578	0,0878	0,0882

Da die Wägungen vorbereitet waren und somit sehr wenig Zeit in Anspruch nahmen, so fand während der Wägung selbst nur eine minimale, die Versuchsfehler nicht überschreitende Gewichtsabnahme statt. Ich habe übrigens die Beobachtung gemacht, daß die Katalyse kräftig ansetzt und nach einer halben Stunde nur mehr sehr langsam fortschreitet.

Es entwickelten beispielsweise die Mehlproben No. I, von welchen je 10 g mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd bei 20° C behandelt wurden, 40 ccm Sauerstoff innerhalb folgender Zeiten:

Mehltype No.	Zur Entwickelung von 40 ccm Sauerstoff erforderlich	In den ersten 10 Minuten wurden entwickelt
0	151 Minuten	11 ccm Sauerstoff
1	85 „	13 „ „
2	72,5 „	24 „ „
3	15 „	38 „ „
4	11 „	38 „ „
5	10,5 „	39 „ „
6	5 „	50 „ „
7	3,5 „	70 „ „
7½	2 „	72 „ „

Es wurden auch einige Versuche mit Roggenmehl ausgeführt. Hier sind die Ergebnisse viel greifbarer, weil vom Roggenmehl nur 4 Typen erzeugt werden und die Abstände im Feinheitsgrade naturgemäß bedeutend größer sein müssen.

Es ergaben:

		No. 0	0/I	1	2
Es ergaben an Sauerstoff ccm	Roggenmehl I	41	64	71,5	118 ccm
	„ II	36	60	76	122 „
40 ccm Sauerstoff wurden entwickelt in Minuten	Roggenmehl I	108	14	8	1 Minute
	„ II	101	26	9	1 „
10 g Mehl ergaben g Sauerstoff	Roggenmehl I	0,0293	—	0,0426	0,0812 g
	„ II	0,0280	—	0,0382	0,0784 „

Leider stand mir nicht eine größere Reihe von zuverlässigen Mehltypen zur Verfügung, weshalb ich davon absehen mußte, Grenzzahlen für die Feinheitsgrade zu ermitteln. Derartige Zahlen haben übrigens, wie wir oben gesehen haben, nur einen sehr problematischen Wert; sie müßten für jedes Land, ja für jede Mühle ermittelt werden, weil die Mühlen selbst bei Verarbeitung desselben Getreides, je nach dem Bedarfe, durch weitgehende Zerreibung wechselnde Ausbeute erzielen. Als orientierende Methode, insbesondere zur Kontrolle des Betriebes besitzt die von mir vorgeschlagene zweifellos einen größeren Wert als die bisher geübte Beurteilung nach dem Farbenvergleich. Die Methode wird namentlich dort gute Dienste leisten, wo nur wenige Mehltypen bestehen und endlich zur raschen Identifizierung bestimmter Mehlmuster benutzt werden können.

Ich bin mir bewußt, daß noch zahlreiches Beweismaterial erforderlich ist, bevor meine Methode für die Praxis geeignet und die „Sauerstoffzahlen" als verwendbar empfohlen werden können. Diese Zeilen sollen die großen Mühlen, in deren Interesse es ja liegt, eine handliche Methode zur Betriebskontrolle zu besitzen, zu weiteren Versuchen anregen.

Es wäre weiters interessant zu untersuchen, ob nicht gewisse Beziehungen zwischen dem katalytischen Vermögen der Mehle und ihrer Backfähigkeit bestehen. Auch die Beantwortung dieser gewiß nicht unwichtigen Frage muß ich mir versagen, weil mir das erforderliche Arbeitsmaterial nicht zur Verfügung steht.

Der Vorsteher des Versuchskornhauses in Berlin, Herr Dr. J. F. Hoffmann, kündigt in seiner oben zitierten Arbeit an, daß er die Mehltypen der deutschen Mühlen auf ihr Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd zu prüfen die Absicht habe. Ich überlasse ihm gerne das Arbeitsgebiet und werde mich freuen, wenn meine Anregungen zur Klärung der wichtigen Frage beitragen sollten.

Über Bombage von Konserven.

Von

M. Wintgen.

Mitteilung aus dem Hygienisch-chemischen Laboratorium der Kaiser Wilhelms-Akademie.

Die folgenden Zeilen sollen eine Erweiterung des chemischen Teiles einer Arbeit[1]) bilden, die von Prof. Dr. Pfuhl und mir gemeinschaftlich unter dem Titel „Über eine nicht bakterielle Ursache der Auftreibung von Fleischkonserven" veröffentlicht wird. Zur Einführung in die betr. Verhältnisse sei folgendes vorausgeschickt:

Die durch Gasbildung hervorgerufene Bombage von Konserven ist, soweit mir bekannt, stets auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückgeführt worden. In der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle ist die Bombage durch ungenügende Sterilisation verursacht. Verhältnismäßig selten werden jene Fälle sein, wo in sterilen Büchsen nachträglich infolge undicht werdenden Verschlusses Infektion und Gasbildung erfolgt. Ganz vereinzelt nur dürfte es schließlich vorkommen, daß bei der Verarbeitung gärender Früchte, wo die Gärung nach Verschluß der Büchsen nicht durch unmittelbar folgende Sterilisation unterbrochen worden ist, Auftreibung der Büchsen durch Kohlensäure-Entwickelung beobachtet worden ist.

Aber auch chemische Prozesse vermögen Bombage hervorzurufen, wie aus folgendem hervorgeht: Von einer großen Konservenfabrik war bei einer Anzahl von Fleischkonserven schwache Bombage festgestellt worden. Beim Anstechen der Büchsen strömte Gas aus, ferner zeigten die geöffneten Büchsen an den Wandungen einen körnigen, warzenförmigen Ansatz, wie er vorher noch nie beobachtet worden war. Diese Veränderungen traten nur bei einer kleinen Zahl von Büchsen auf, die versuchsweise aus galvanisch verzinntem Weißblech hergestellt worden waren; sie wurden dagegen nicht beobachtet an den für gewöhnlich verwendeten Büchsen aus Weißblech anderer Herkunft. Form und Größe beider Büchsenarten, sowie Sterilisationsdauer waren völlig gleich.

Unter Berücksichtigung dessen, daß die Konserven bei der zur Anwendung kommenden Kochzeit und Kochtemperatur bisher stets steril befunden worden waren, erschien es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß hier bakterielle Einwirkung vorlag. In Übereinstimmung hiermit erwiesen sich die Konserven bei der bakteriologischen Untersuchung, die von dem Vorstande des Laboratoriums, Prof. Dr. Pfuhl, ausgeführt wurde, als völlig steril. Auch stand hiermit im Einklang, daß das Aussehen der Konserven durchaus normal war. Nur hatte das Fleisch in einzelnen Büchsen einen etwas metallischen Geruch und Geschmack. Die Reaktion der Bouillon war teils amphoter, teils schwach alkalisch gegen Lackmuspapier. Das negative Ergebnis der bakteriologischen Prüfung, sowie die Beobachtung, daß das Auftreiben nur bei den galvanisch verzinnten Büchsen erfolgt war, wiesen darauf hin, daß die Gasbildung wohl auf chemische Vorgänge zurückzuführen war und mit dem Ansatze an den Büchsenwandungen zusammenhing.

Die Untersuchung hat, wie aus dem folgenden hervorgeht, diese Annahme bestätigt.

---

[1]) Die Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Hygiene.

Untersuchung des Gases.

Zur Gewinnung des Gases wurden die Büchsen unter Wasser angestochen und das entweichende Gas in ein Eudiometer geleitet. Das Gasvolumen war bei den einzelnen Büchsen ungleich groß und schwankte zwischen 30 und 65 ccm. Das Gas war geruchlos und brannte mit lichtschwacher, rein blauer Flamme.

Mit Luft gemischt explodierte es beim Entzünden unter lautem Knall. Es war deshalb anzunehmen, daß reiner Wasserstoff vorlag, doch wurde dies durch die quantitative Analyse[1]) nicht bestätigt; es wurden nur 66,7—84 % Wasserstoff in dem Gase der drei zuerst geöffneten Büchsen gefunden.

Die vollständige Analyse des Gases von zwei weiteren Büchsen ergab folgende Werte:

Büchse IV. 48,7 ccm Gas enthielten 0,7 ccm = 1,44 % Sauerstoff; 24,8 ccm sauerstofffreies Gas ergaben, mit 74,2 ccm Luft gemischt, in der Explosionspipette eine Volumverminderung von 23 ccm = 61,8 % Wasserstoff, oder, auf das sauerstoffhaltige Gas berechnet, von 60,9 % Wasserstoff. Kohlensäure und Methan waren nicht vorhanden.

Büchse V. 45,9 ccm Gas enthielten 1,6 ccm = 3,5 % Sauerstoff; 25,2 ccm sauerstofffreies Gas ergaben, mit 72,9 ccm Luft gemischt, in der Explosionspipette eine Volumverminderung von 23,2 ccm = 61,4 %, oder, auf sauerstoffhaltiges Gas berechnet, von 59,25 % Wasserstoff. Kohlensäure und Methan waren nicht vorhanden.

In dem Gase der Konservenbüchsen konnte demnach neben Wasserstoff nur Luft enthalten sein. Diese kann in kleinen Mengen in die Büchsen gelangen, wenn sie beim Einstellen unter die Verschlußmaschine einen Augenblick schief gehalten werden. Hierbei geht dann Bouillon verloren und Luft tritt dafür ein.

Mit der Annahme, daß nur Luft neben Wasserstoff in dem Gase vorkomme, steht scheinbar der geringe Sauerstoffgehalt in Widerspruch. Neben rund 60 % Wasserstoff waren in Büchse IV 1,44 % und in Büchse V 3,5 % Sauerstoff nachweisbar, welche 6,9 % und 16,70 % Luft entsprechen, während 40 % erwartet werden müßten.

Es ist jedoch nicht angängig, das in den Büchsen eingeschlossene Luftvolumen aus dem gefundenen Sauerstoff zu berechnen, da dieser allmählich infolge von Oxydationsprozessen von dem Fleisch absorbiert wird. Infolgedessen müssen die aus dem gefundenen Sauerstoff für Luft berechneten Werte viel zu niedrig ansfallen.

Der Beweis für die Absorption des Sauerstoffes durch das Fleisch wurde durch folgenden Versuch geführt: Aus einer Fleischkonserve wurden etwa 200 g = 1/4 des Inhalts herausgenommen. Die Büchse wurde wieder verlötet, 1 3/4 Stunden bei 120° sterilisiert und sodann 16 Tage lang im Brutschrank bei 37° aufbewahrt. Die Büchse, welche nicht bombiert war, wurde nach dieser Zeit unter Wasser angestochen und die Luft aufgefangen und auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht. In 48,9 ccm waren nur noch 4,9 ccm = 10,08 % Sauerstoff enthalten; es war also innerhalb kurzer Zeit eine Sauerstoffabnahme von über 50 % erfolgt.

Wenn die Absorption des Sauerstoffes in den vorliegenden Büchsen trotz 2-jähriger Lagerung keine vollständige und außerdem so verschieden war, so läßt sich dies in folgender Weise erklären: Bei der Sterilisation schmilzt aus dem Fleisch stets etwas Fett aus. Dieses bildet über der Bouillon und dem Fleisch nach dem Erkalten der Büchsen eine zusammenhängende bald stärkere, bald dünnere Schicht, welche die etwa

[1]) Bei diesen Büchsen ist nur der Wasserstoff-Gehalt des Gases bestimmt worden.

eingeschlossene Luft von dem Fleische trennt. Da die Absorption des Sauerstoffes anscheinend durch das magere Fleisch erfolgt, so wird sie um so langsamer vor sich gehen, je stärker diese Fettschicht ist. Im Einklang hiermit war die Fettschicht in Büchse IV, wo der Sauerstoff-Gehalt 1,44 % betrug, viel dünner als in Büchse V mit 3,5 % Sauerstoff. Der an 100 % fehlende Gasrest ist also vorwiegend als Stickstoff anzusehen.

Das Gas in den Büchsen besteht hiernach einmal aus Luft, welche von anfang an in den Büchsen enthalten war und ihren Sauerstoff teilweise verloren hat, ferner aber aus Wasserstoff, der sich erst nachträglich nach dem Verschließen der Büchsen gebildet hat.

II. Untersuchung des Ansatzes an den Büchsenwandungen.

Der körnige Ansatz an den Büchsenwandungen war unmittelbar nach dem Öffnen rein weiß; unter der Einwirkung der Luft färbte er sich ziemlich schnell graublau.

In den einzelnen Büchsen trat er verschieden stark auf; die Ausbeute betrug pro Büchse im Durchschnitt 0,1—0,2 g. Der Ansatz trat nur an den Seitenwandungen der Büchsen auf, nicht dagegen am Boden oder am Deckel. Es ist dies bemerkenswert, da die Büchsen aus einem Stück gezogen werden, und die Verzinnung des Bodens im Gegensatz zu der der Wandungen hierbei nicht angegriffen wird; ebenso bleibt auch die Verzinnung des Deckels intakt.

Der lufttrockene Niederschlag war in Wasser so gut wie unlöslich; Spuren von Natriumchlorid rührten von anhaftender bezw. eingeschlossener Bouillon her.

In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löste sich der Ansatz leicht auf. Die qualitative Prüfung ergab neben Eisen, das vornehmlich als Eisenoxydulsalz vorlag, Spuren von Zinn und Phosphorsäure.

Zur quantitativen Bestimmung von Zinn, Eisen und Phosphorsäure wurden 0,7594 g lufttrockener Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und in einem aliquoten Teil der aufgefüllten Lösung Zinn, Eisen und Phosphorsäure bestimmt.

Das Zinn wurde als Zinnoxyd (SnO_2), das Eisen als Eisenoxyd und die Phosphorsäure nach vorangegangener Fällung als Phosphormolybdat und Ammonium-Magnesiumphosphat als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

Gefunden wurden in 50 ccm = 0,1898 g Substanz:

	Einzelbestimmungen	Mittel
Zinnoxyd (SnO_2)	0,0012 g 0,0015 „ 0,0019 „	0,0015 g = 0,0011 g Zinn (Sn) = 0,58 %
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0,0844 g 0,0851 „ 0,0838 „	0,0844 g = 0,0760 g Eisenoxydul (FeO) = 40,04 %
Magnesium-pyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$)	0,0882 g 0,0858 „ 0,0888 „	0,0876 g = 0,0559 g Phosphorsäure (P_2O_5) = 29,45 %

Die Wasserbestimmung ergab folgende Werte:

		Im Mittel
0,3863 g Substanz verloren	0,1124 g = 29,10 %	29,48 % Wasser
0,2137 „ „ „	0,0638 „ = 29,86 „	

Die Zusammensetzung des Ansatzes ist hiernach, auf wasserfreie Substanz berechnet, folgende:

Zinn (Sn)	0,82 %
Eisenoxydul (FeO)	56,78 „
Phosphorsäure (P_2O_5)	41,76 „

Die kleine Zinnmenge ist jedenfalls als eine mechanische Verunreinigung des Ansatzes zu erachten und dürfte beim Abstoßen des Niederschlages von den Gefäßwandungen mit abgetrennt sein. Sie ist darum auch als metallisches Zinn in Rechnung gestellt worden. Die für Eisen und Phosphorsäure gefundenen Werte weisen auf Ferrophosphat hin, welches nach dem Öffnen der Büchsen durch die Einwirkung der Luft teilweise in Ferriphosphat unter Abspaltung von Eisenoxyduloxyd übergegangen ist: $6\,Fe_3(PO_4)_2 + 8\,O = 6\,Fe_2(PO_4)_2 + 2\,Fe_3O_4$.

Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht folgende Zusammenstellung:

In Ferrophosphat ist das Verhältnis von $FeO : P_2O_5$	= 60,34 : 39,66
„ Ferriphosphat „ „ „ „ $Fe_2O_3 : P_2O_5$	= 52,98 : 47,02
„ dem Büchsen-Ansatz (auf 100 Teile umgerechnet) $FeO : P_2O_5$	= 57,60 : 42,40

Die Entstehung des Ferrophosphat-Ansatzes und die Bildung von Wasserstoff lassen sich in folgender Weise erklären:

Die galvanische Verzinnung der Büchsen ist, wie bereits hervorgehoben wurde, sehr dünn. Während das in der Konservenfabrik für gewöhnlich verarbeitete Weißblech nach unseren Untersuchungen auf 100 qcm Blech 0,78 g Zinn enthielt, betrug der Zinngehalt bei den hier vorliegenden Büchsen für die gleiche Fläche 0,048—0,070 g Zinn, also nur 6—10 % obiger Menge. Diese dünne Zinnschicht wird durch das Ziehen des Bleches stark angegriffen und rissig. Infolgedessen rosteten die Büchsen in feuchter Luft schnell und sie mußten daher durch einen Lacküberzug geschützt werden.

In ähnlicher Weise wie von außen die Luft vermag auch innen in den Büchsen die Bouillon durch die rissige Zinnschicht hindurch auf das Eisen einzuwirken.

Starke Bouillon besitzt infolge ihres Gehaltes an primären Alkaliphosphaten und organischen Säuren, — vornehmlich wohl Milchsäure — schwach saure Reaktion und es erschien wahrscheinlich, daß hierauf die beobachteten Erscheinungen zurückzuführen waren. Um festzustellen, ob die Phosphate direkt auf Eisen einzuwirken vermögen oder ob dieses durch die organischen Säuren zunächst angegriffen wird und die Bildung von Ferrophosphat ein sekundärer Prozeß ist, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Je 5 g des zerschnittenen, gut gereinigten Büchsenbleches wurden

I. mit 100 ccm luftfreier 0,05 %-iger Milchsäure,
II. mit 100 ccm luftfreier 0,5 %-iger primärer Kaliumphosphatlösung und
III. mit 100 ccm letzterer Salzlösung, die außerdem 0,05 % Milchsäure enthielt,

eine Stunde bei 120° in Druckflaschen erhitzt. Um eine Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auszuschließen, wurde in die nicht völlig gefüllten Gefäße zuvor Kohlensäure eingeleitet. Die Versuche ergaben folgendes:

In Glas I war Eisen in Lösung gegangen, in Glas II hatte keine Einwirkung stattgefunden und in Glas III hatte sich ein Niederschlag gebildet, der Eisen und Phosphorsäure enthielt. Das Aufsteigen kleiner Gasbläschen bei Versuch I und III wies auf die Entwickelung von Wasserstoff hin.

Ein weiterer Versuch wurde in der nämlichen Weise durch Einwirkung von frisch bereiteter starker Bouillon auf das Büchsenblech ausgeführt. Auch hier bildete sich ein kleiner Niederschlag, welcher Eisen und Phosphorsäure enthielt; ferner ließ sich Gasbildung feststellen. Wenn auch die gebildete Gasmenge zu klein war, um sie untersuchen zu können, so wies doch der spezifische Geruch, wie er Eisen eigen ist, auf welches Säure eingewirkt hat, auf Wasserstoff hin.

Hieraus dürfte hervorgehen, daß die Bildung des Ansatzes nicht durch direkte Einwirkung der sauren Phosphate auf das Eisen zurückzuführen, sondern als ein sekundärer Prozeß aufzufassen ist.

Der chemische Vorgang, der die Bildung des Wasserstoffes und des körnigen Ansatzes erklärt, läßt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

I. $3 Fe + 6 C_3H_6O_3 = 3 (C_3H_5O_3)_2Fe + 3 H_2$

II. $3 (C_3H_5O_3)_2Fe + 6 KH_2PO_4 = 6 C_3H_5KO_3 + Fe_3(PO_4)_2 + 4 H_3PO_4$

III. $4 H_3PO_4 + 6 Fe = 2 Fe_3(PO_4)_2 + 6 H_2$

Unter Zugrundelegung dieser Formeln würden 100 ccm Bouillon mit einem Milchsäuregehalt von 0,05 % etwa 0,125 g Ferrophosphat und 20 ccm Wasserstoff zu bilden vermögen. Die Konserven enthalten nach früheren Untersuchungen im Durchschnitt 120 ccm Bouillon pro Büchse. Gefunden wurden 0,1—0,2 g Ansatz und rund 20—40 ccm Wasserstoff pro Büchse. Der Wasserstoffgehalt ist demnach gegenüber dem Ferrophosphat etwas höher als nach obigen Untersuchungen zu erwarten wäre; doch läßt sich dies hinreichend damit erklären, daß der Wasserstoff quantitativ gewonnen werden kann, während von dem Ansatz ein nicht unerheblicher Teil an den Wandungen der Büchsen zurückbleibt.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich somit dahin zusammenfassen, daß die Ursache für das Auftreiben der Konservenbüchsen in der ungenügenden Verzinnung des Büchsenmateriales zu suchen war. Die Bildung von Wasserstoff und die Abscheidung von Phosphorsaurem Eisenoxydul stehen in direkter Beziehung zueinander und sind auf die Einwirkung der in der Bouillon enthaltenen organischen Säuren auf das Eisen der Gefäßwandungen und nachfolgende sekundäre Prozesse zurückzuführen.

Beitrag zur Kenntnis der Kakaoschalen.

Von

R. Jaeger.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität München.

Durch eine Veröffentlichung von J. Dekker[1]), betitelt: „Zur Kenntnis der Kakaoschalen“, worin dieser ein Verfahren zur Ermittelung des Schalengehaltes im Kakaopulver auf Grund der Pentosanbestimmung angibt, sehe ich mich veranlaßt, darauf aufmerksam zu machen, daß ich bereits in den Jahren 1902 [2]) und 1903 [3])

---

[1]) Pharm. Centralhalle 1905, **46**, 863.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1902, **35**, 4440.

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, **36**, 1222.

gemeinsam mit E. Unger eine Arbeit über „Pentosanbestimmungen" veröffentlichte, worin wir über den Vorzug der Furfurolbestimmung mittels der Barbitursäure- gegenüber der Phloroglucin-Methode bei der Bestimmung der Pentosane hinwiesen, und daß die Anwendung dieser Methode auf Pentosan- bezw. Furfurolbestimmungen in Pfeffer und Kakaopulver in E. Unger's Inaugural-Dissertation [1]) beschrieben worden ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten waren, kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Die Bestimmung von Furfurol mittels Phloroglucin weist bedeutende Ungenauigkeiten auf, Hexosen geben nach der Destillation mit 12%-iger Salzsäure Fällungen, die nicht durch Furfurol hervorgerufen werden.
2. Barbitursäure gibt in den Destillaten der Hexosen diese Fällungen nicht.
3. Beim Vorhandensein von Hexosen neben Pentosen muß, wenn erstere bedeutend vorwiegen, eine Trennung dieser beiden Zuckerarten bezw. deren Anhydride vorgenommen werden, wie dies beim Pfeffer durchgeführt worden ist, weil auch der Furfurolniederschlag der Barbitursäure in diesem Falle eine unzulässige Vermehrung zeigt, die sich schon an seiner Farbe erkennen läßt.
4. Es ist möglich, aus der Furfurolzahl des Pfeffers auf einen unzulässigen Zusatz von Pfefferschalen zu dessen Pulver zu schließen.

   „Findet eine Beimischung von 10% Schalen statt, so erhöht sich die Furfurolzahl um 1%, bei 20% Schalen um 1,23%" [2]).
5. Dasselbe, was unter 4 von Pfeffer gesagt ist, gilt auch für Kakaopulver.

   Bei der Bewertung des Kakaos nach der Furfurolzahl sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

   „Ist die Furfurolzahl nicht größer als 1,8 und der Fettgehalt des Kakaos der allgemein übliche (etwa 30%), so ist er in bezug auf Schalenzusatz nicht zu beanstanden."

   „Steigt jedoch die Furfurolzahl und eventuell auch die Fettzahl, so ist eine völlige Entfettung des Kakaos und nachherige Bestimmung der Furfurolzahl vorzunehmen. Für guten Kakao darf die Furfurolzahl nach der Entfettung nicht höher liegen als 2,3" [3]).

Weitere Untersuchungen sind im Gange und hoffe ich darüber bald Weiteres mitteilen zu können.

---

[1]) E. Unger, Inaugural-Dissertation München 1904. Verlag von C. J. Becker, Univ.-Buchdruckerei, Würzburg.

[2]) l. c. S. 28.

[3]) l. c. S. 34.

Referate.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

F. Strohmer: Über Marmeladen. (Österreich.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1905, **34**, 1—8.) — Verf. teilt die Ergebnisse seiner seit mehreren Jahren angestellten Untersuchungen, die sich mit den von Windisch (Z. 1903, **6**, 1127), Herzfeld (ebenda 1123) und Hotter (Z. 1905, **9**, 610) erhaltenen decken, mit, um der in neuerer Zeit aufgestellten Behauptung entgegenzutreten, daß zur Erzeugung haltbarer Marmeladen ein Zusatz von Stärkezuckersyrup unbedingt notwendig sei, weil ohne diesen die Marmeladen bei längerer Aufbewahrung durch Ausscheiden von Saccharosekrystallen grieselig würden. Die Untersuchung von 9 mindestens 6 Jahre alten Marmeladen der

Firma Clarke, Nicholls & Coombs in London ergab folgendes: Die Proben waren teils ohne, teils mit Stärkezucker hergestellt; aber trotz der langen Aufbewahrung war äußerlich kein Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit zu bemerken. Weder die stärkezuckerhaltigen noch die stärkezuckerfreien Proben hatten Zuckerkrystalle ausgeschieden und sämtliche Muster waren gleich streichfähig. Bei 6 Proben verschiedener Marmeladen der Firma F. Baumer in Wien, die ausschließlich stärkezuckerfreie Marmeladen hergestellt, konnte weder eine Krystallisation noch ein sogen. Abgestandensein wahrgenommen werden. — Herzfeld und Möller haben gezeigt, daß eine Invertzuckerlösung die Fähigkeit besitzt, Saccharose zu lösen und daß bei einem gewissen Gleichgewichtszustande zwischen Saccharose und Invertzucker weder Saccharose noch Glykose aus einer solchen Lösung ausgeschieden wird. Nach des Verf.'s Erfahrungen scheint die Verhinderung der Ausscheidung von Saccharosekrystallen bereits bei einem niedrigeren Invertzuckergehalte, als diesem Gleichgewichtszustande entspricht, gegeben zu sein, bei einem Gehalt, für den die Bedingungen in dem Säuregehalt der Früchte und den Operationen der Fabrikation ausreichend vorhanden sind. Da der Stärkezuckersyrup zur Erzeugung von Marmeladen nicht nötig ist, so fordert Verf. mit Rücksicht auf die ursprünglich im Haushalte übliche Herstellung dieser Produkte, daß der Stärkesyrup als Surrogat betrachtet und seine Verwendung unter Deklarationszwang gestellt werde; um so mehr, da Stärkezuckersyrup als Nahrungsmittel in keiner Weise als gleichwertig mit Saccharose betrachtet werden könne. Für die Prüfung wird nachstehendes Verfahren empfohlen: 16 g Marmelade werden in einem kleinen Becherglase mit 100 ccm Wasser verrührt und mit 1 bis 2 g frischer, kräftiger Preßhefe versetzt. Das Ganze wird gewogen, in einem Thermostaten bei 28 bis 30° 24 Stunden der Gärung überlassen, darauf aufgekocht, abgekühlt, auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, filtriert und das Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert. Ergibt sich eine Rechtsdrehung, die 1° V wesentlich überschreitet, so ist das Vorhandensein von Stärkezucker anzunehmen. *G. Sonntag.*

Baier: Fruchtsäfte und Marmeladen. (Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg 1904, 23—28.) — Das von Juckenack (Z. 1904, 8, 10) angegebene Verfahren zum Nachweise von Stärkesyrup wurde nachgeprüft. Wie aus den tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnissen künstlicher Mischungen von Rübenzuckersyrup mit Stärkesyrup, sowie von Himbeersyrup mit Stärkesyrup hervorgeht, entsprechen die mit Hilfe der spezifischen Drehung des invertierten Extraktes und der dazu berechneten Tabelle erhaltenen Zahlen bei Himbeersäften den theoretischen Werten so gut, wie dies überhaupt in Frage kommen kann. Auch Mengen unter 10 % Stärkesyrup lassen sich danach annähernd schätzen. Durch die Entfärbung der Säfte mit Tierkohle wird die Vorbereitung zur Polarisation gegenüber der Ausfällung mit Bleiessig wesentlich abgekürzt, und zwar ohne Nachteil für das Ergebnis, da die zuckerfreien Bestandteile der Säfte die Polarisation nur unerheblich verändern. Durch Anwendung gewichtsprozentischer Verdünnungen gestaltet sich die Berechnung wesentlich einfacher. — Für Marmeladen ist die Juckenack'sche Tabelle mit weniger günstigem Erfolge anwendbar, da hierbei die Extraktbestandteile infolge der stärkeren Konzentration die spezifische Drehung mehr beeinflussen, als es bei den Fruchtsäften der Fall ist. Wie aus den tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnissen von selbstbereiteten Marmeladen und Mischungen davon mit Stärkesyrup hervorgeht, tritt eine Verschiebung der Konstanten für die spezifische Drehung nach unten ein; von —18 bis 21,5 sinkt dieser Wert im allgemeinen bis —10, bei Pflaumenmus sogar noch wesentlich tiefer. Bei Übertragung der von Juckenack für Fruchtsäfte angegebenen Werte auf Marmeladen könnten demnach 10—15 % Stärkesyrup unbeobachtet bleiben. — Die Untersuchung einer Reihe von Fruchtsäften hatte folgende Ergebnisse:

Himbeersyrupe des Handels.

No.	Bezeichnung	Spezif. Gewicht	Alkohol %	Extrakt %	Asche %	Alkalität der Asche ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali	Asche, berechnet auf Rohsaft %	Alkalität, berechnet auf Rohsaft ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali	Verhältnis Alkalität : Asche	Freie Säure (Apfelsäure)	Polarisation nach der Inversion 10 ccm : 100 ccm im 200 mm-Rohr °	Spezifische Drehung °	Bemerkungen
1	Himbeersaft	1,3090	1,01	63,52	0,24	2,8	0,66	7,6	1 : 11,7	0,41	—2,73	—16,5	Enthält Kirschsaft.
2	"	1,3031	3,55	63,25	0,15	2,0	0,41	5,5	1 : 13,7	0,50	—2,90	—17,5	Des Nachpresse-Zusatzes verdächtig.
3	"	1,3075	8,31	63,94	0,11	1,5	0,30	4,0	1 : 13,3	0,24	—2,25	—13,4	Beanstandet wegen Nachpresse, des Zusatzes von Kirschsaft und geringer Mengen Stärkesyrups verdächtig.
4	"	1,3175	0,58	64,77	0,13	1,5	0,37	4,3	1 : 11,7	0,30	—3,20	—18,7	Beanstandet wegen Nachpressezusatzes.
5	"	1,3143	4,37	65,34	0,20	2,1	0,58	6,1	1 : 10,3	0,34	—2,58	—14,9	—
6	Feinster Himbeersaft, mit Kirschsaft gefärbt	1,2850	2,39	59,90	0,19	2,2	0,47	5,4	1 : 11,5	0,46	—2,75	—18,0	—
7	Extra feiner Himbeersaft	1,3198	0,96	65,27	0,17	2,3	0,49	6,6	1 : 13,5	—	—3,10	—18,0	Nachpresse deklariert.
8	Feinster Himbeersaft, garantiert rein	1,3099	1,66	63,86	0,19	2,7	0,53	7,4	1 : 14,2	0,50	—1,60	— 9,6	Geringe Mengen Stärkesyrup (etwa 6%).
9	Extra feiner Himbeersaft	1,3131	1,20	64,25	0,17	2,4	0,47	6,7	1 : 14,2	0,36	—3,20	—18,9	—
10	Feinster Façon-Himbeersaft	1,3334	2,29	66,25	0,16	1,8	0,47	5,7	1 : 11,4	0,26	+3,40	+19,4	Etwa 20% Stärkesyrup. Kirschsaft und Farbe deklariert.
11	Himbeersaft	1,3116	1,50	64,10	0,16	2,8	0,44	6,4	1 : 14,5	0,52	—3,25	—19,3	—
12	Feinster Himbeersaft	1,3308	0,85	67,07	0,13	1,9	0,39	5,7	1 : 14,7	0,39	—3,15	—17,7	—
13	Himbeersaft	1,3339	1,06	67,59	0,13	1,7	0,40	5,4	1 : 13,1	0,33	—3,55	—19,6	—
14	"	1,2744	3,31	58,38	0,24	2,7	0,62	7,0	1 : 11,3	0,38	+12,00	+80,7	Etwa 45% Stärkesyrup.
15	"	1,2797	2,45	59,02	0,12	1,5	0,31	3,8	1 : 12,2	0,59	+1,35	+ 8,9	Etwa 15% Stärkesyrup und Nachpresse.
16	"	1,3274	0,53	66,39	0,18	2,0	0,53	5,9	1 : 11,1	—	—3,80	—21,0	Des Nachpressezusatzes verdächtig. Kirschsaft vorhanden.
17	"	1,3383	1,83	68,51	0,29	2,3	0,95	7,3	1 : 7,6	—	—3,70	—20,0	Kirschsaft vorhanden.
18	"	1,2978	1,45	61,77	0,22	2,9	0,59	7,8	1 : 13,2	0,41	—3,40	—21,1	—
19	"	1,2864	0,85	59,67	0,18	2,4	0,48	5,9	1 : 13,7	—	+6,00	+39,1	Etwa 30% Stärkesyrup.
20	"	1,3314	1,50	67,32	0,21	2,3	0,64	7,0	1 : 10,9	—	—3,30	—18,3	—

21	Himbeersyrup	1,2598	3,49	55,80	0,22	1,6	0,49	3,6	1 : 7,3	0,47	+4,00	+28,5	Etwa 20% Stärkesyrup. Kirschsaft vorhanden.
22	Extra feiner Himbeersyrup .	1,3056	2,45	63,38	0,28	2,8	0,76	7,6	1 : 10,0	0,46	—3,00	—18,0	—
23	Feinster Himbeersaft . . .	1,3040	1,45	62,81	0,22	1,8	0,59	4,8	1 : 8,1	0,45	+0,90	+ 5,5	Etwa 13% Stärkesyrup.
24	Himbeersaft	1,3015	1,89	62,53	0,18	2,1	0,48	5,6	1 : 11,6	0,35	—3,10	—19,0	—
25	Feinster Himbeersaft . . .	1,3160	1,14	64,30	0,17	1,2	0,47	3,3	1 : 7,0	0,50	—3,30	—19,4	Nachpresse-Zusatz.
26	Extra feiner Himbeersaft . .	1,3239	1,61	65,99	0,14	2,0	0,42	5,9	1 : 11,6	0,36	—3,45	—19,8	—
27	Feinster Himbeersaft . . .	1,3101	1,08	63,69	0,17	2,4	0,46	6,6	1 : 14,3	0,43	—3,20	—19,4	—
28	Himbeersaft	1,3346	0,68	67,58	0,12	1,7	0,37	5,2	1 : 14,0	0,41	—3,40	—18,8	—
29	„	1,2898	2,06	60,62	0,23	3,4	0,58	9,1	1 : 14,9	0,69	—2,60	—16,5	—
30	„	1,3319	1,45	67,39	0,18	2,3	0,55	7,3	1 : 12,8	0,49	—3,60	—20,0	—
31	„	1,2277	5,70	50,78	0,21	2,7	0,43	6,2	1 : 12,9	—	—2,40	—19,0	—
32	Feinster Himbeersaft . . .	1,2995	0,90	61,89	0,16	1,52	0,42	4,0	1 : 10,8	0,42	—2,90	—18,0	Beanstandet wegen Nachpresse und Kirschsaft.
33	Himbeerlimonadensyrup . .	1,2420	2,17	52,33	0,30	1,96	0,63	4,1	1 : 6,5	0,60	+1,60	+12,3	Etwa 15% Stärkesyrup und Nachpresse
34	Himbeer mit Kirsch	1,2175	7,90	49,49	0,17	1,5	0,34	2,9	1 : 8,7	—	+5,10	+42,3	Etwa 25% Stärkesyrup.
35	„ „ „	1,2737	1,94	57,84	0,27	3,6	0,64	8,5	1 : 13,4	—	—2,85	—19,3	—
36	Himbeerlimonadenessenz . .	1,2740	3,66	56,67	0,23	2,5	0,53	5,7	1 : 10,7	—	—3,20	—23,0	—
37	Himbeersyrup	1,3296	1,12	66,88	0,23	2,6	0,69	7,8	1 : 11,3	—	—3,50	—19,6	—
38	Himbeersyrup mit Kirsch . .	1,3466	0,53	69,45	0,28	2,8	0,92	9,0	1 : 10,0	—	—3,50	—18,6	—

Himbeerrohsäfte des Handels.

													Invertzucker	Zuckerfreier Extrakt
1	Himbeerrohsaft mit Nachpresse	0,9964	10,81	3,09	0,37	3,90	0,41	4,3	1 : 10,0	—	—	—	—	—
2		0,9890	14,70	2,55	0,35	3,67	0,41	4,3	1 : 10,0	0,85	—	—	0,35 %	2,20 %
3		1,0000	14,55	5,30	0,38	4,30	0,43	5,0	1 : 11,0	0,97	—1,40 [1]	—	2,74 „	2,56 „

Selbstbereitete Himbeersyrupe.

1	1903-er Himbeersyrup . . .	1,3477	—	69,73	0,30	2,9	0,99	9,5	1 : 9,5	—	—3,50	—18,6	—
2	1904-er Himbeersyrup . . .	1,3344	0,63	68,04	0,26	3,4	0,81	10,6	1 : 13,0	—	—3,80	—20,8	—

[1]) Polarisiert vor der Inversion ebenfalls —1,40°.

C. Mai.

Alkoholfreie Getränke.

Niederstadt: Die Abstinenz und die alkoholfreien Getränke. (Allgem. Zeitschr. Bierbrauerei und Malzfabr. 1903, **31**, 343—346.) — Nachdem der Verf. den Bestrebungen des Vereins gegen den Mißbrauch geistiger Getränke und einer Einwirkung auf die Erziehung des heranwachsenden Geschlechts durch körperliche Übungen u. s. w. das Wort geredet hat, macht er einige Angaben über verschiedene alkoholfreie Getränke. Verf. gibt die Zusammensetzung der sterilisierten und zum Teil gezuckerten Trauben- bezw. Obstsäfte „Nektar", „Pomril" und „Apfelnektar", welche er mit der widerspruchsvollen Bezeichnung „unvergorene Weine" belegt. Die Champagnermilch „Adsella" ist ein aus frischer Kuhmilch hergestelltes keim- und alkoholfreies Getränk von folgender Zusammensetzung: Wasser 89,06 bis 89,20%, Fett 0,24—0,29%, Protein 1,47—2,49%, Milchzucker 5,74—6,16%, Saccharose 1,52—2,30%, Asche 0,76—0,82%, Spezifisches Gewicht 1,0440—1,0449. Von alkoholarmen Bieren führt Verf. an: Bostelmann's Braunbier mit 0,90% Alkohol, Behn's Malzextraktbier mit 1,70% Alkohol, 3,66% Extrakt, als alkoholfreies „Bier" wird aufgeführt das Bier von Lapp aus Leipzig, ferner zwei „Porter", dunkel und hell, welche durch Mischen von Malz- und Hopfenextrakt mit kohlensäurehaltigem Wasser hergestellt sein sollen. Alle genannten Produkte sind nach dem Verf. frei von Konservierungsmitteln. *A. Scholl.*

Armin Röhrig, W. Ludwig und **H. Haupt**: Alkoholfreie Getränke. (Bericht der chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1904, 75.) — Die Untersuchung einiger alkoholfreien Getränke hatte folgendes Ergebnis:

Bezeichnung	Spezifisches Gewicht bei 15°	In 100 ccm Alkohol g	In 100 ccm Extrakt g	In 100 ccm Äpfelsäure g	In 100 ccm Asche g	Bemerkungen
Pomril	1,0303	0,62	7,54	0,51	0,16	Aus Apfelsaft
Cider	1,0364	1,13	9,80	0,19	0,05	Desgl.
Alkoholfr. Bier von Groß-Crostitz	1,0402	0,67	9,72	0,08	0,21	Aus Bierwürze
Alkoholfreies Malzbräu (Speisehaus „Manna")	1,0417	1,06	10,52	0,10	0,16	Aus Bierwürze
Frutil	1,0320	1,24	8,30	0,37	0,21	Aus Apfelsaft
Champagner-Weiße	1,0133	1,88	4,63	—	0,02	Künstlich bereitet
Sektil	1,0240	1,99	7,43	—	0,20	Künstlich bereitet

C. Mai.

Literatur.

Mansfeld, Dr. M., Direktor der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des allgem. österreichischen Apothekenvereines, beeideter Sachverständiger: Die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie einiger Gebrauchsgegenstände. Leitfaden für den Unterricht und Hilfsbuch für die Ausübung der Nahrungsmittelkontrolle im Laboratorium. Zweite vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Gr. 8°, XV und 243 Seiten. Mit 35 Abbildungen. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1905. Preis 4 M. — Das Buch stellt die zweite Auflage des 1896 erschienenen Werkes in vollständiger Umarbeitung bei gleicher Anordnung des Stoffes dar. Neu hinzugekommen sind die Kapitel „Fleischwaren" und „Preßhefe". Von neuen Methoden haben nur solche Aufnahme gefunden, die sich bei der Erprobung im Laboratorium als wirklich praktisch erwiesen haben. Leider hat aber der Verf. auch aus der ersten Auflage manches mit übernommen, was heute als veraltet oder widerlegt gilt. Andererseits weist das Buch für den praktischen Gebrauch bedauerliche Lücken auf. So hätte

auf das Kapitel der Fette mehr Sorgfalt verwendet werden müssen. Die Behauptung, daß die Meißl'sche Zahl nur ausnahmsweise niedriger als 26 sei, bezw. daß jedes Butterfett mit einer Meißl'schen Zahl von mehr als 26 ohne weiteres als echt zu erklären sei, ferner daß die Köttstorfer'sche (nicht Köttsdorfer'sche!) Verseifungszahl nur in jenen seltenen Fällen ausgeführt werde, wo die Meißl'sche Zahl noch Zweifel an der Echtheit des Fettes aufkommen läßt, steht mit der Erfahrung und den Forschungsergebnissen der letzten Jahre nicht im Einklang (Kokosfett! u. s. w.). Viel zu wenig eingehend, in Anbetracht des beabsichtigten Zweckes des Buches, ist die Beschreibung der Ausführung des Polenske'schen (nicht Poslenke'schen) Verfahrens zur Bestimmung der Neuen Butterzahl; hier fehlt vor allem die so wichtige genaue Beschreibung des Apparates. Bei der großen Bedeutung des Phytosterinnachweises für die Fettuntersuchung hätte auch das Bömer'sche Acetatverfahren eingehender behandelt werden sollen; der Umstand daß es „etwas umständlich ist und ziemliche Akkuratesse erfordert", rechtfertigt nicht, daß der Gang der Untersuchung „nur kurz charakterisiert wurde." Das Buch ist doch für ausgebildete Chemiker bestimmt! Daß bei diesem Verfahren Eisessig statt Essigsäureanhydrid angewendet werden soll, dürfte ein Versehen des Verf.'s sein. Ebenso seine Angaben für die obere Grenze der Jodzahl der Ölsäuren aus Schweinefett. Die Brauchbarkeit der Krystallisationsprobe als Unterscheidungsmerkmal zwischen Schweinefett und Rindstalg ist für Gemische beider noch eine sehr zweifelhafte. Unter den Speiseölen vermißt man das viel verwendete Mohnöl. — Bei Besprechung der Weinfälschungen sagt Verf.: „Der Apfelwein unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung so wesentlich von der des Traubenweines, daß es möglich ist, einen Zusatz (in letzterem) zu erkennen" und hebt als Hauptmerkmal zur Erkennung eines solchen Zusatzes das Fehlen des Weinsteins im Apfelwein hervor. Hiermit dürfte er bei Anfängern Verwirrung, bei Erfahrenen Befremden erregen. — Das Buch scheint übrigens vorwiegend für österreichische Verhältnisse geschrieben zu sein; wenigstens ist uns nicht bekannt, daß bei uns z. B. Grenzwerte für die Bestandteile des Bieres vorgeschrieben oder vereinbart wären, oder daß eine Bestimmung existierte, wonach Teigwaren (Nudeln etc.) ohne Ei ausdrücklich als „Wasserware" deklariert werden müßten. Unangenehm fallen dem deutschen Leser die ungewohnten, in übermäßiger Menge angewandten Fremdwörter, wie Eprouvette, Depot (beim Wasser) u. s. w. auf. Ein alphabetisches Inhaltsverzeichnis fehlt. Begrüßenswert und recht praktisch ist der als Einleitung dienende, mit einer tabellarischen Übersicht versehene Artikel über die wichtigsten Fälschungen. Am Schluß des Buches finden sich die in Betracht kommenden österreichischen Gesetze (Lebensmittel-, Wein- und Margarinegesetz). Leser, die sich über österreichische Anschauungen und Bestimmungen auf dem Gebiete der Lebensmittelkontrolle unterrichten wollen, werden in dem Werkchen manches Interessante finden.

C. A. Neufeld.

Matthes, Hermann, Professor Dr., Direktor des Instituts für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena: die Nahrungsmittelverfälschung und die Maßregeln zu ihrer Bekämpfung. Sonderabdruck aus der Weimarischen Zeitung 1905 No. 243, 8°, 13 Seiten. Weimar, Hermann Böhlaus Nachfolger. Preis 0,30 M. — An Hand einiger Beispiele legt der Verf. den Wert und die Vorteile einer sachgemäßen und geordneten Überwachung des Lebensmittelmarktes, etwa nach bayerischem Muster, dar und gibt eine kurze Schilderung der Art, wie die Kontrolle an dem von ihm geleiteten Institut in Jena gehandhabt wird. Er gibt der Hoffnung Ausdruck, daß die Erkenntnis, daß die Nahrungsmittelkontrolle für die rationelle Ernährung der Bevölkerung und insbesondere auch zum Schutze des reellen Handels eine zwingende Notwendigkeit ist, sich in immer weitere Kreise verbreiten möge. Man wird dieser Ansicht nur voll beipflichten können und der vorliegenden kleinen Schrift die Beachtung aller interessierten Kreise wünschen. *C. Mai.*

Biedermann, Dr. Rudolf: Chemiker-Kalender 1906. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner u. s. w. 27. Jahrgang. In 2 Teilen. Berlin. 1906. Julius Springer. Preis geb. 4 M.; in Leder gebunden 4.50 M. — Der I. Teil der neuen Ausgabe ist erweitert durch die Aufnahme dreier neuer Abschnitte der Gasanalyse, welche behandeln: Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in der Luft; Analyse von Leuchtgas; Schlagwetter. Ferner ist die Maßanalyse unter anderem erweitert durch zwei sehr brauchbare Tabellen über den Wert von Normalsäuren und Normalalkalien. — Im 2. Teile sind unter anderem neu aufgenommen die Beschreibungen der Mohr-Westphal'schen Wage, des von Ostwald abgeänderten Sprengel'schen Pyknometers, der Jolly'schen Federwage und des Hydrometers. — Der Chemiker-Kalender bedarf keiner besonderen Empfehlung mehr. *B.*

Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im deutschen Reich für das Jahr 1902. (Nebst einem Anhange für das Jahr 1901.) Bearbeitet im Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin 1905. Kommissionsverlag von Julius Springer. Gr. 8° VIII und 218 Seiten. Preis 4,40. — Über den Inhalt ist bereits (Z. 1905, 10, 709) berichtet worden.

Berichte über die Tätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

XVII. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des Allgem. österr. Apotheker-Vereines (1904 05). Verfaßt vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld. — Die Zahl der untersuchten Gegenstände betrug 1330, von denen 161 von Apotheken, 119 von Behörden, Gemeinden und öffentlichen Anstalten, 43 von Abonnenten und 346 zur Kontrolle eingesandt waren und wovon 299 = 22 %, oder nach Abzug der 346 Kontrolanalysen 30 % zu beanstanden waren. Es wurden u. a. untersucht: 2 Bier (1 beanstandet), 101 Spirituosen (12), 25 Brot und Backwaren (5), 74 Butter und Butterschmalz (20), 7 Eierteigwaren (2), 59 Essig (24), 9 Fleisch und Wurst, 5 Früchte, 40 Fruchtsäfte (7), 63 Gewürze (12), 6 Hefe, 14 Honig (2), 18 Kaffee und Surrogate (2), 37 Kakaopräparate (8), 41 Konserven u. s. w. (12), 10 Konservierungsmittel (5), 59 Mehl und Gries (6), 85 Milch und Rahm (34), 40 Schweinefett (5), 79 Speisefette (3), 7 Speiseöle (5), 4 Tee, 221 Wasser (79), 242 Wein und Most (42), 11 Zuckerwaren (1), 11 Gebrauchsgegenstände (4) u. s. w. — Bier: 1 französisches Flaschenbier war mit Schwefeldioxyd konserviert — Spirituosen: 1 Weindestillat enthielt 54 mg Kupfer im Liter, 1 Wachholdertreberdestillat Gineprine besaß auffallend hohen Gehalt an höheren Alkoholen, Estern und ätherischem Öl. — Butter: Fälschungen mit Magarine und Kokosfett waren häufig. — Teigwaren: Das aus einer verdorbenen Teigware ausgezogene Fett besaß 75 Säuregrade. — Fruchtsäfte: Mehrere Himbeersäfte waren Kunstprodukte; einer war mit Orseille gefärbt. 2 Citronensäfte enthielten 10 bezw. 16 % Alkohol. — Gewürze: Häufig waren Fälschungen von Paprika mit Leguminosenmehl, Hirsespelzen, Kornrade, Maisstärke, Sandelholz; eine Probe türkischer Herkunft war auch gefettet. Ingwer enthielt Olivenkerne. Majoran mit 16,3 % Asche war mit dem Samen einer Grasart verfälscht. — Konserven u. s. w. Eikonserven enthielten bis 2,6 % Borsäure. — Milch: Eine Probe enthielt 0,8 % Borax. — Schweinefett: Fälschungen mit Rindstalg und Baumwollsamenöl kamen wiederholt vor. — Speisefette: Die Industrie der Speisefette nimmt immer mehr zu und ist bei Auswahl der Rohmaterialien nicht immer allzu wählerisch. Margarine bestand oft aus einer Mischung von Talg und Kottonöl; eine Probe enthielt Borsäure. — Speiseöle: 2 Olivenöle waren reines Sesamöl. Ein Zichorienöl war Mineralöl. — Wein: 1 Rotwein enthielt denaturierten Spiritus; Wermutwein war mit unreinem Stärkezucker verfälscht, oder enthielt überhaupt keinen Wein. 1 Malaga enthielt 10 % Saccharose; 1 Lacrimae Christi und 2 Champagner enthielten Salicylsäure. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Karlsruhe. Die auf Grund der neuen Diplomprüfungsordnung für Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B. abgelegten Diplomprüfungen sind von dem Herrn Reichskanzler als gleichwertig mit der Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker im Sinne des § 16 Abs. 2 der Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker anerkannt worden.

Hildesheim. Der Verband selbständiger deutscher Konditoren beschloß auf seinem am 29. Juni 1905 stattgehabten 25. Verbandstag folgende Definition für Marzipan: Marzipan besteht aus Mandeln und Zucker. Marzipanmasse besteht aus $^2/_3$ Mandeln und $^1/_3$ Zucker.

Schluß der Redaktion am 11. Dezember 1905.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck der Kgl. Univ.-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Autoren-Register.

C.

D.

E.

F.

I (J).

K.

L.

M.

N.

O.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Sach-Register.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I (J).

K.

L.

M.

T.

V.

W.

Z.